

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029312 A1(51) 国際特許分類: C22C 33/02,
B22F 1/00, 3/24, C21D 6/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012343

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-284576 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ナノ技術研究所 (NANO TECHNOLOGY INSTITUTE, INC) [JP/JP]; 〒758-0011 山口県 萩市大字松原字梶ヶ原 2 2 3 番地 Yamaguchi (JP).

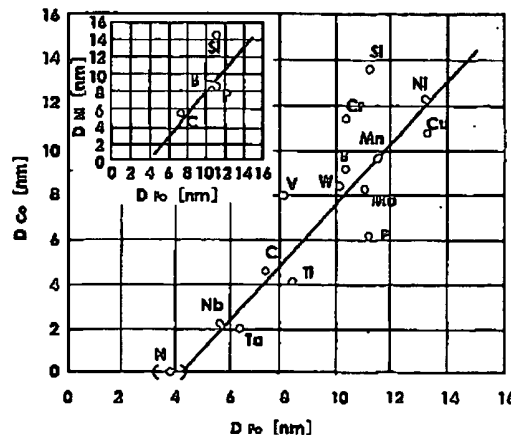
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三浦 尊松 (MIURA, Harumatsu) [JP/JP]; 〒665-0022 兵庫県 宝塚市野上 6-5-1 3-2 0 3 Hyogo (JP). 宮尾 信昭 (MIYAO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒572-0001 大阪府 豊屋川市成田東町 20 番 1 9 号 Osaka (JP). 小川 英典 (OGAWA, Hidenori) [JP/JP]; 〒566-0023 大阪府 摂津市正雀 2-7-2 7 Osaka (JP). 小田 和生 (ODA, Kazuo) [JP/JP]; 〒759-3622 山口県 阿武郡阿武町大字奈古 3 0 3 2-5 Yamaguchi (JP). 影村 宗英 (KATSUMURA, Minnehide) [JP/JP]; 〒761-0104 香川県 高松市高松町 4 7 7-2 2 Kagawa (JP). 水谷 勝 (MIZUTANI, Masaru) [JP/JP]; 〒145-0071 東京都 大田区田園調布 2-5 6-1 2 Tokyo (JP).

[複製有]

(54) Title: NANO-CRYSTAL AUSTENITIC STEEL BULK MATERIAL HAVING ULTRA-HARDNESS AND TOUGHNESS AND EXCELLENT CORROSION RESISTANCE, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法



(57) Abstract: A nano-crystal austenitic steel bulk material which comprises an aggregate of austenitic nano crystal grains containing 0.1 to 2.0 mass % of nitrogen of solid solution type, wherein it further comprises an oxide, nitride, carbide or the like of a metal or metalloid between the above nano crystal grains and/or inside of the grain as a substance inhibiting the growth of the crystal grain; and a method of producing the above steel bulk material, which comprises admixing fine powders of iron and a component for forming an austenitic steel such as chromium, nickel, manganese or carbon together with a nitrogen source, subjecting the resultant mixture to mechanical alloying (MA), to prepare a nano-crystal austenitic steel powder having a high nitrogen concentration, and then subjecting the austenitic steel powder to a massing and forming treatment by spark plasma sintering, rolling or the like. The nano-crystal austenitic steel bulk material exhibits ultra-hardness and toughness and also excellent corrosion resistance.

(57) 要約: 超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法を提供する。固溶型窒素 0.1 ~ 2.0 % (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び/又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物、

[複製有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/029312 A1



(74) 代理人: 村田 幸雄, 外(MURATA, Yukio et al.); 〒103-0027 東京都中央区日本橋 3丁目2番11号北八重洲ビル3階 東京知財事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

窒化物、炭化物等を存在させてなる。その製造は、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、メカニカルアロイング (MA) することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、放電プラズマ焼結等で固化成形処理することによって行われる。

明 細 書

超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材
及びその製造方法

技術分野

本発明は、金属、特に超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法に関する。

発明の背景

金属材料の強さ、硬さはホール・ペッチの関係式が示すように、結晶粒径 D が小さくなるほど増大し、このような強さの粒径依存は、ナノサイズレベルの結晶粒径であっても、 D が $50 \sim 100 \text{ nm}$ 付近までは同様に成立するので、結晶粒径をナノサイズレベルまで超微細化することは、金属材料を強化する最も重要な手段の一つになっている。また D が数 nm 程度まで超微細化されると、超塑性が現れるようになることも専門誌で示唆されている。

さらにまた、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性元素では、結晶粒径 D がマイクロンのオーダーの範囲にある場合とは逆に、ナノオーダーの粒径範囲では D が小になるほど、保磁力が低下し、軟磁性特性が向上するという報告もみられる。

しかし、溶解法で製造されている多くの金属材料の結晶粒径 D は、通常数マイクロン～数十マイクロンであり、後処理によっても D をナノオーダーにすることは難しく、例えば、鋼の結晶粒微細化プロセスとして重要な制御圧延の場合でも、その到達できる粒径の下限は $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。従って、このような通常の方法では、ナノサイズレベルまでに粒径を微細化した材料は得られない。

例えば、耐熱材料、超硬材料として有用な Ni_3Al 、 Co_3Ti 、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 、 TiAl などの金属間化合物や Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiC 、 Cr_3C_2 、 TiN 、 TiB_2 などの酸化物系又は非酸化物系セラミックスでは、いずれもその脆さのため、常温では一般にはその塑性加工が困難であり、比較的高い温度域での超塑性を利用した成形加工が極めて重要となる。

しかし、超塑性を発現させるためには、その結晶粒径をナノサイズ又はこれに近いオーダーまで微細化することが必要であるが、このような成形加工に応えられる満足し得る超微細粉末の提供はなされていない。

代表的なオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304相当組成のクロム-ニッケル系ステンレス鋼に窒素(N)を例えば0.9%(質量)ほど添加すると、そのような高窒素濃度のステンレス鋼は、その耐力(降伏強さ)がSUS304ステンレス鋼の約3倍にあたるまで増加し、しかもこれには破壊靱性の減少が伴わない上、耐食性の面でも耐孔食性を大きく向上させ、応力腐食割れ感受性も著しく低下させる。さらにまた、窒素は極めて強力なオーステナイト安定化元素であるため、オーステナイト鋼としての前記の強度特性や耐食性を損なうことなく高価なニッケルを代替できるばかりでなく、強い冷間加工のもとでも加工誘起マルテンサイト変態を抑制をするなどの優れた特性を示す。

こうしたNの効果は、クロム-マンガン系オーステナイト鋼にも同様にみられる。このようなことから、高N濃度のクロム-ニッケル系及びクロム-マンガン系オーステナイト鋼は、次世代の有望な新素材として近年になって大きな注目を集めている。

従来、0.1~2%(質量)程度までNを含む高Nオーステナイト鋼は、通常窒素ガス雰囲気中での溶解・凝固法や窒素ガス雰囲気中での高温固体拡散・焼結法などによって製造されてきている。しかし、これらの方法では目標とす

る窒素濃度の高いものほど雰囲気窒素ガス圧を上げなければならないので、高温高圧という作業上及び安全上の難点があった。

オーステナイト鋼も含め、一般の鉄鋼材料では、他の金属と同様、結晶粒微細化による強度（硬さ）の増加の効果が極めて大きく、高Nオーステナイト鋼についても、結晶粒微細化のため種々改善研究が進められてきている。しかしそうした方法では、ナノサイズレベルまでの結晶粒の微細化は非常に難しく、数十 μm 程度の結晶粒組織の高Nオーステナイト鋼は得られているが、満足し得る結晶粒の超微細化材料の提供はなされていない。

一方、次世代の大型技術（磁気浮上列車、超電導応用機器などの周辺技術）を支える鋼種として大きく注目されている高マンガンオーステナイトにおいても、クロム－ニッケル系、クロム－マンガン系オーステナイト鋼の場合と同様、ナノオーダーの結晶粒組織をもつ材料の提供はなされていない。

発明の開示

本発明は上記課題を解決するもので、下記の発明である。

本発明は基本的には、元素状の金属粉末単体、又はこれに他元素等を添加した混合粉末のボールミル等を用いたメカニカルミリング（MM）又はメカニカルアロイング（MA）処理と、それにより得られたナノ結晶微粉末の固化成形処理により、結晶粒径をナノサイズのレベルにまで微細化した場合に達成できるその限界に近い強さ（高強度）ないし硬さ（超硬質）をもつバルク材を提供し、さらに鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性元素については、その結晶粒をナノサイズのレベルにまで微細化することによって、より優れた軟磁性を示す新規な材料を提供することである。

まず、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などとの元素状混合粉末を、N源となる物質とともに、ボールミル等を用いたメカニカルアロイング（MA

）処理をし、それにより得られたナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を固化成形処理により、固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）、好ましくは0.3～1.0%（質量）、特に好ましくは0.4～0.9.0%（質量）、含有する超硬質で強靱かつ優れた耐食性（耐孔食性）を有する非磁性な高Nナノ結晶オーステナイト鋼材料の新規な製造方法を提供するものである。

また、高マンガンオーステナイト鋼についても、上記と同様のMA処理・固化成形処理技術を適用することによって、そのナノオーダの結晶組織をもつ材料を提供するものである。

すなわち本発明は、下記構成のオーステナイト鋼バルク材及びその製造方法あるいは用途である。

（１） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間（粒子と粒子の間）又は同粒子の内部に、あるいは粒子間及び同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（２） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間（粒子と粒子の間）又は同粒子の内部に、あるいは粒子間及び同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（３） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間（粒子と粒子の間）又は同粒子の内部に、あるいは

粒子間及び同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(4) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間 (粒子と粒子の間) 又は同粒子の内部に、あるいは粒子間及び同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物 (シリサイド) を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(5) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間 (粒子と粒子の間) 又は同粒子の内部に、あるいは粒子間及び同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物 (ボライド) を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(6) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間 (粒子と粒子の間) 又は同粒子の内部に、あるいは粒子間及び同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、(1) 金属又は半金属の酸化物、(2) 金属又は半金属の窒化物、(3) 金属又は半金属の炭化物、(4) 金属又は半金属のケイ化物 (シリサイド) 又は (5) 金属又は半金属の硼化物 (ボライド) の (1) ～ (5) から選ばれる2種以上を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(7) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材が、その構成組織中にフ

エライトナノ結晶粒子を50%未満含有するものであることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(8) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材が、窒素を0.1～5.0% (質量) 含有するものであることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

以上においてナノ結晶オーステナイト鋼バルク材が窒素を0.1～5.0質量%含有することの意義について説明すると、窒素が0.1%未満の含有量では同バルク材の硬さはあまり大きく上昇しないが窒素の含有量が0.1～5.0質量%の範囲内では、その硬さは窒素含有量の増加とともに上昇する。

しかし、窒素の含有量が5.0%を越えると、バルク材の硬さの大きな増加は見られなくなり、その靱性も大きく低下するようになる。

また、ナノ結晶オーステナイト鋼バルク材を構成するオーステナイトナノ結晶粒子が、固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有することの優位性について説明すると、固溶型窒素濃度 (含有量) が0.1～2.0質量%の範囲内では窒素の多くはオーステナイト結晶のマトリックス (地) に効果的に固溶し、窒素濃度の増加とともに同バルク材の硬さや強さが大きく増大するばかりでなく、特に後記の窒素濃度が0.1～0.9% (質量) のものでは、極めて靱性に富む状態のナノ結晶オーステナイト鋼バルクが得られる。

(9) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、金属又は半金属の酸化物の形態で酸素を0.01～1.0% (質量) 含有したものであることを特徴とする前記(1)、(6)又は(7)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(10) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材が、窒素化合物を1～30% (質量) 含有したものであることを特徴とする前記(2)、(6)、(7)又は(8)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(11) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材が、その固化成形過程での脱窒を防ぐための、窒素との化学的親和力が鉄より大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロムなどの窒素親和性金属元素を含有してなることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(12) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、Cr:12～30% (質量)、Ni:0～20% (質量)、Mn:0～30% (質量)、N:0.1～5% (質量)、C:0.02～1.0% (質量)、残部:Feであることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(13) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、Cr:12～30% (質量)、Ni:0～20% (質量)、Mn:0～30% (質量)、N(化合物型):30% (質量)以下、C:0.01～1.0% (質量)、残部:Feであることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(14) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイト

ナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、
Mn : 4 ~ 40 % (質量)、N : 0.1 ~ 5 % (質量)、C : 0.1 ~ 2.0 %
(質量)、Cr : 3 ~ 10 % (質量)、残部Feであることを特徴とする前記 (1) ~ (11) のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(15) 固溶型窒素を0.1 ~ 2.0 % (質量) 含有するオーステナイト
ナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、
Mn : 4 ~ 40 % (質量)、N (化合物型) : 30 % (質量) 以下、C : 0.1
~ 2.0 % (質量)、Cr : 3 ~ 10 % (質量)、残部Feであることを特徴と
する前記 (1) ~ (11) のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性
を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(16) 固溶型窒素を0.1 ~ 2.0 % (質量) 含有するオーステナイト
ナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルアロイング (MA) によって
得られたものであることを特徴とする前記 (1) ~ (15) のいずれか1項に記
載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(17) 前記 (1) ~ (16) のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステ
ナイト鋼バルク材が、固溶型窒素を0.3 ~ 1.0 % (質量) 含有する結晶粒径
50 ~ 1000 nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるものである
ことを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト
鋼バルク材。

(18) 前記 (1) ~ (16) のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステ
ナイト鋼バルク材が、固溶型窒素を0.4 ~ 0.9 % (質量) 含有する結晶粒径
75 ~ 500 nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるものであるこ
とを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼
バルク材。

(19) 前記(1)～(16)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材が、固溶型窒素を0.4～0.9% (質量) 含有する結晶粒径100～300nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるものであることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

なお、以上においてナノ結晶オーステナイト鋼バルク材を構成するオーステナイトナノ結晶粒子が、好ましくは固溶型窒素を0.3～1.0% (質量)、特に好ましくは0.4～0.9% (質量) 含有することの優位性について説明すると、固溶型窒素が0.3%未満の含有量では同バルク材の硬度を大きく増加させることができず、また1.0%を越えると同バルク材の硬度は上昇するものの靱性の面での向上はみられず、0.3～1.0% (質量)、特に好ましくは0.4～0.9% (質量) の含有量において非常に高い硬度と高い靱性を具備することができるのである。

また、ナノ結晶オーステナイト鋼バルク材を構成するオーステナイトナノ結晶粒子の結晶粒径が、50～1000nm、より好ましくは75～500nm、特に好ましくは100～300nmにすることの意義について説明すると、50nmより小さいと、ナノ結晶粒内において、塑性変形を進める媒体となる転位の密度が極端に小さくなり、同バルク材の塑性加工が行いにくくなるという実用材料としての問題が生じる。一方、1000nmを超えると、転位密度が大きく増加し同バルク材の塑性加工はしやすくなるが耐力(強さ)の低下は避けられないこととなる。バルク材におけるオーステナイト結晶粒が50～1000nm、好ましくは75～500nm、より好ましくは100～300nmであれば、高耐力(高強度)で塑性加工を行いやすい理想的なオーステナイト鋼バルク材となる。

なお、特に極端に高い強度を要求しないのであれば、固化成形後のバルク材の

焼なまし温度を1200℃～1250℃程度にまで上げると、より短い時間で、溶解法ではその製造が難しい5000nm（5μm）程度までの又はそれ以上の大きい結晶粒を有するオーステナイト鋼バルク材を製造することも容易にできる。

（20） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、同オーステナイト鋼微粉末を（1）圧延、（2）放電プラズマ焼結、（3）押出成形、（4）熱間等方加圧焼結（HIP）、（5）冷間等方加圧成形（CIP）、（6）冷間プレス成形、（7）ホットプレス、（8）鍛造、又は（9）スエーピングの（1）～（9）から選択される1又は2以上の組合せによる固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより、固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（21） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、同オーステナイト鋼微粉末を、空气中又は酸化抑制雰囲気中あるいは真空中で（1）圧延、（2）放電プラズマ焼結、（3）押出成形、（4）熱間等方加圧焼結（HIP）、（5）ホットプレス、（6）鍛造、又は（7）スエーピングの（1）～（7）から選択される1又は2以上の組合せによる熱間固化成形又は爆発成

形などの固化成形処理し、その後急冷することにより、固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（22） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、同オーステナイト鋼微粉末を真空中又は酸化抑制雰囲気中で放電プラズマ焼結して固化成形することにより、固溶型窒素を0.3～1.0%（質量）、より好ましくは0.4～0.9%（質量）含有する結晶粒径50～1000nm、より好ましくは75～500nm、特に好ましくは100～300nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（23） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、同オーステナイト鋼微粉末を真空中又は酸化抑制雰囲気中で放電プラズマ焼結して固化成形し、次いで圧延加工処理し、急冷することにより、固溶型窒素を0.3～1.0%（質量）、より好ましくは0.4～0.9%（質量）含有する結晶粒径50～1000nm、より好ましくは75～500nm、特に好ましくは100～300nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(24) 前記(20)又は(22)に記載の固化成形体を800～1200℃の温度にて60分間以下焼なました後、更に急冷することを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(25) 前記(21)又は(23)に記載の急冷された成形体を800～1200℃の温度にて60分間以下焼なました後、更に急冷することを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(26) 窒素源となる物質が、N₂ガス、NH₃ガス、窒化鉄、窒化クロム又は窒化マンガンから選択される1種又は2種以上であることを特徴とする前記(20)～(25)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(27) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、(1)アルゴンガスなどの不活性ガス、(2)N₂ガス、又は(3)NH₃ガスから選ばれるいずれか1種、又は(1)～(3)から選ばれる2種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする前記(20)～(26)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(28) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干のH₂ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする前記(20)～(27)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(29) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干のH₂ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする前記(20)～(26)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(30) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、1～10体積%のAlN、NbN、Cr₂Nなどの

金属窒化物又は0.5～10%（質量）の鉄より窒素との化学的親和力の大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロム、タングステン、モリブデンなどの窒素親和性金属あるいはコバルトを、窒素源となる物質とともに混合し、メカニカルアロイング（MA）過程及びメカニカルアロイング（MA）処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか、前記金属元素又はその窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前記（20）～（29）のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（31） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、AlN、NbN、Ta₃N₅、Si₃N₄、TiNなどの金属窒化物からなる粒子分散剤1～10体積%を、窒素源となる物質とともに混合し、メカニカルアロイング（MA）過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の1層の微細化の促進とメカニカルアロイング（MA）処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制し、超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前記（20）～（30）のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（32） 鉄とマンガン及び炭素を主体とする高マンガンー炭素鋼タイプのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源としての窒化鉄等の金属窒化物微粉末とともに混合し、アルゴンガスなどの不活性ガスあるいは真空または真空中に若干のH₂ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気のもとで、

メカニカルアロイング (MA) することによって、Mn : 4 ~ 40 % (質量)、N : 0.1 ~ 5.0 % (質量)、C : 0.1 ~ 2.0 % (質量)、Cr : 3.0 ~ 10.0 % (質量)、残部 Fe からなるナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、放電プラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前記 (20) ~ (29) 又は (31) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(33) オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、Cr : 12 ~ 30 % (質量)、Ni : 0 ~ 20 % (質量)、Mn : 0 ~ 30 % (質量)、N : 0.1 ~ 5.0 % (質量)、C : 0.02 ~ 1.0 % (質量)、残部 : Fe であり、固化成形の温度が 600 ~ 1250℃であることを特徴とする前記 (20) ~ (32) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(34) メカニカルアロイング (MA) 処理時に処理容器、硬質鋼ボール等から高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末に混入する酸素の量を 0.01 ~ 1.0 % (質量) に調整し、その酸素の化合物である金属又は半金の酸化物により、メカニカルアロイング (MA) 過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の1層の微細化の促進とメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制することを特徴とする前記 (20) ~ (31) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(35) 前記 (1) ~ (19) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された、高張力ボルト、ナット等の機械的締結材料、防弾鋼板、防弾チョッキ等の耐弾材料、ダイス、ドリル、スプリング、歯車等の機械工具・機械部材、人工骨、人工関節、人工歯根等の人工医療材料、注射針、手

術用メス、カテーテル等の医療用機械器具、金型、水素貯蔵タンク（特に耐水素性に優れているため）、包丁、剃刀、鋏等の利器、タービンフィン、タービンブレード等のタービン部材、要塞、防弾壁、銃砲、戦車等の防衛用兵器、スケート部材、そり部材等のスポーツ材料、配管、タンク、バルブ、海水の淡水化装置等の化学プラント材料、化学反応容器、原子力発電装置用部材、ロケット、ジェット機、宇宙ステーション等の飛行物体部材、パソコン、アタッシュケース等の軽量ハウジング材料、又は自動車、船舶、磁気浮上列車、深海艇等の移送装置用部材、その他耐寒性部材、船舶用リフト、サッシュ、構造材、トラップ等。

本発明によれば、金属単体の粉末材料をメカニカルミリング（MM）あるいはメカニカルアロイング（MA）処理すると、いずれも超微細結晶粒組織をもつ粉末となり、同粉末の900～1000℃付近の温度での固化成形により、そのバルク材の製造をより容易に達成できる。

鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウムなどの実用金属単体の粉末に炭素、ニオブ、チタンなどを添加した混合粉末をメカニカルアロイング（MA）処理すると、より超微細な結晶粒組織となり、前記のような固化成形により、容易にナノ結晶粒組織をもつバルク材となって、その強さ、硬さは溶解法よるものに比べ、はるかに高い値を示す。

また、鉄、コバルトなどの磁性元素では、MM処理により、ナノオーダーレベルの結晶粒径になると、粒径が小さくなるほどその軟磁性特性が向上する。

また、本発明によれば、鉄とクロム、ニッケル、マンガン、炭素などとは異なる例えば、クロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系の元素状混合粉末を窒素源物質としてのFe－N合金粉末等とともにメカニカルアロイング（MA）処理すると、溶解過程を経ないで、原料粉末中の成分元素同士が機械的に合金化（オーステナイト化）して、溶解法のような従来の技術では達成できないナノサイズ

の結晶粒組織をもち、かつ窒素のオーステナイト相への固溶により極度に固溶強化されたオーステナイト鋼粉末となり、次のオーステナイト鋼粉末の固化成形過程においても、メカニカルアロイング (MA) 処理粉末に存在する若干量の金属又は半金属の酸化物などのオーステナイト結晶粒界のピン止め効果により、ある程度の結晶粒の成長はあるもののナノ結晶組織が保持されることから、前記の窒素による固溶強化と結晶粒微細化強化の相乗効果に加え、オーステナイト相特有の強靱な特性によって超硬質・超強度で強靱かつ優れた耐食性 (耐孔食性) を有する非磁性の高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼 (ナノ結晶オーステナイトステンレス鋼) 材料を容易に製造することができる。

さらにまた、高マンガンオーステナイト鋼についても、上記と同様のMA処理・固化成形処理技術の適用により、ナノ結晶粒組織を有する高マンガンオーステナイト鋼を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明実施例で用いられる鉄、コバルト、ニッケル各元素の粉末に他元素 (A) を15原子%添加して50hメカニカルアロイング (MA) 処理したときの各元素の平均結晶粒径である。

第2図は、本発明実施例で用いられるメカニカルミリング (MM) 処理した鉄、コバルトの平均結晶粒径 D (nm) による保磁力 H_c (kOe) の変化を示す図である。

第3図は、本発明実施例で用いられる粉末試料の押出成形加工の説明図である。

第4図は、本発明実施例で用いられるメカニカルアロイング (MA) 処理粉末のX線回折 (XRD) 図である。

第5図は、本発明実施例で用いられるMA処理粉末のXRD図である。

第6図は、本発明実施例で用いられるMA処理粉末試料のオーステナイト化 (

非磁性化) の状況をMA処理時間 (t) による磁化 M_{max} (emu/g) の変化により示したものである。

第7図は、本発明実施例で用いられる放電プラズマ焼結 (SPS) による固化成形プロセスの説明図である。

第8図は、本発明実施例で用いられるシース圧延 (SR) による固化成形プロセスの説明図である。

第9図は、本発明実施例で用いられる900℃でのSPS固化成形前後のMA試料のXRD図である。

第10図は、本発明実施例で用いられる900℃にてSPS成形したMA試料成形体 (約5mm厚さ) の断面の走査電顕写真である。

第11図は、本発明実施例で用いられる900℃にてSPS成形したMA試料における窒素の残存率 R_e (%) を示すグラフ図である。

第12図は、本発明実施例で用いられる900℃にてSPS成形したMA試料のXRD図である。

第13図は、遅れ破壊試験に用いられた中央部に環状の切り欠き部を有する柱状の試験体の斜視図である。

符号の説明

- | | | |
|------------|----------|-------------|
| 1 : 押出ダイス、 | 2 : 試料、 | 3 : ダミーブロック |
| 4 : 容器、 | 5 : ラム、 | |
| T : 成形温度、 | t : 成形時間 | |

発明を実施するための最良の形態

本発明では、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末をボールミル等を用いて、アルゴンガスなどの雰囲気中にて室温でのメカニカルアロイング (MA) 処理を施す。

MA処理された粉末は、ボールミルによって付加された機械的エネルギーにより、約15～25 nmの結晶粒径まで容易に微細化される。

次いで、そのようなMA処理粉末を約7 mm内径のステンレス鋼チューブ（シース）に真空封入し、これを800～1000℃付近の温度にて圧延機を用いたシース圧延により固化成形すると、厚さ1.5 mm程度のシートを容易に製造することができる。

さらにまた、鉄、コバルト、ニッケル各元素の単体の粉末をボールミル等を用いてメカニカルミリング（MM）処理を施すと、ナノオーダーまで超微細化されたこれらのMM処理粉末では、いずれも20 nm付近の粒径Dを境にして、Dの減少とともに保磁力が減少するので、このことを利用することによって、より優れた軟磁性材料を製造することができる。

本発明では、鉄、クロム、ニッケル、マンガンなどの元素状粉末と窒素（N）源となる窒化鉄などの粉末とを目標組成となるように調合した例えばクロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系材料の混合粉末に、ボールミルを用いてアルゴンガスなどの雰囲気中にて室温でのメカニカルアロイング（MA）処理を施す。

すると、メカニカルアロイング（MA）処理された粉末はボールミルなどによって付加された機械的エネルギーにより、溶解過程を経ないで機械的に合金化し、メカニカルアロイング（MA）処理された合金粉末は数nm～数十nmのレベルまで超微細化して、クロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系の高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末となる。

次いで、このようなオーステナイト鋼粉末を7 mm程度の内径のステンレス鋼チューブ（シース）に真空封入し、これを例えば900℃にて圧延機を用いたシース圧延により固化成形すると、30～80 nm程度の結晶粒からなるナノ結晶組織をもつ厚さ1.5 mm程度の高Nオーステナイト鋼シートを容易に製造することができる。

また、前項に記載のメカニカルアロイング (MA) 処理粉末に通常、MA 処理過程で金属又は半金属の酸化物の形態で必然的に混入する酸素の量を 0.5% (質量) 程度までに調整し、固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制する。このような抑制効果を高めるため、メカニカルアロイング (MA) 処理粉末に AlN、NbN などの粒子分散剤を 1~10 体積%、特に 3~5 体積% 添加することはより好ましい。

前項に記載の鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などの元素状混合粉末に、例えば窒素 (N) 源としての窒化鉄を添加し、さらにこの混合粉末に鉄より N との化学的親和力の大きい金属元素ニオブ、タンタル、クロム、マンガンなどを 10% (質量) までの範囲で適宜、新規に添加するか又は増量してメカニカルアロイング (MA) 処理すると、MA 過程での結晶粒の微細化が一層促進され、さらにまた、固化成形過程においては、これらの金属元素はマトリックス (オーステナイト) 中への N の溶解度を増加させかつ N の拡散係数を著しく低下させるので、固化成形温度・時間等の調整により、マトリックス相からの脱窒をほとんど完全に防ぐことができる。なお、ニオブ、タンタルなどの高融点元素を添加すると、固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制する効果も現れる。

しかしながら、前記の金属元素の添加ないし増量においては、マンガン以外の金属元素はフェライト安定化元素であるため、オーステナイト母相の安定性を損なわない範囲内での添加ないし増量でないとその効果は生じない。

また、本発明では、20~30% (質量) 前後のマンガンを含む高マンガンオーステナイト鋼組成の鉄、マンガン、炭素からなる元素状混合粉末を、ボールミルを用いてアルゴンガス雰囲気中にて室温でのメカニカルアロイング (MA) 処理を施す。

すると、MA処理された合金粉末は、数nmから数十nmオーダーの高マンガ
ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末となる。次いで、前項と同様の固化成形により
、50～70nm程度のナノ結晶粒組織を有する厚さ1.5mm程度の高マンガ
ンオーステナイト鋼を容易に製造することができる。

本高マンガン鋼においても、窒素を0.1～5.0%（質量）含有させると、
その固溶硬化の効果は、顕著に現れる。

本発明では、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などからなる例えばク
ロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系の元素状混合粉末を窒素（N）源物質
としての窒化鉄粉末とともにメカニカルアロイング（MA）処理し、原料粉末中の
成分元素同士を機械的に合金化（オーステナイト化）させて、ナノサイズの結晶
粒組織をもち、かつ窒素のオーステナイト相への固溶により極度に固溶強化され
た高窒素濃度のオーステナイト鋼粉末を製造し、これにシース圧延、押出加工な
どの固化成形を施すと、メカニカルアロイング（MA）処理過程で必然的に生成
する若干量の金属又は半金属の酸化物を、酸素量として0.5%（質量）程度ま
で調整することによって、その酸化物などの結晶粒界に対するピン止め効果（p
inning effect）により、結晶粒の粗大化が抑制されて、高N濃度
のナノ結晶オーステナイト鋼材料の製造をより効果的に行うことができる。

さらにまた、高マンガンオーステナイト鋼についても、上記と同様のMA処理
・固化成形処理技術の適用によって、ナノ結晶粒組織をもつ高マンガンオース
テナイト鋼をより効果的に製造することができる。

実施例

以下、本発明の実施例について、添付図面を参照しながら説明する。

実施例1：

図1は、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の粉末に他元素（A）として炭素

(C)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、リン(P)、ホウ素(B)など(図中、窒素Nのデータは鉄のみに関するもの)を15原子%加えた $M_{85}A_{15}$ (原子%) (M=鉄、コバルト又はニッケル)組成の元素状混合粉末を50h(時間)メカニカルアロイング(MA)処理したときの、処理済みの鉄、コバルト、ニッケルの各元素の平均結晶粒径の変化を示すものである。

ここで D_{Fe} 、 D_{Co} 、 D_{Ni} はそれぞれ処理済みの鉄、コバルト、ニッケルの平均結晶粒径(nm)である。本図より、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の結晶粒微細化は、炭素、ニオブ、タンタル、チタンなどを添加してメカニカルアロイング処理を行うことによって、より効果的に促進され、三元素とも数ナノオーダーの粒径まで微細化されることが解る。

また、銅、アルミニウム、チタンの場合も、他元素添加により、結晶粒の微細化が促進され、これらの元素においては、とくに炭素、リン、ホウ素の効果が大きかった。

実施例2：

図2は、メカニカルミリング(MM)処理した鉄、コバルトの平均結晶粒径D(nm)と保磁力 H_c (kOe)との関係を示したものである。

これより、鉄、コバルトいずれの場合も、20nm付近の粒径Dを境にして、Dが減少するとともに保磁力 H_c が減少し、その軟磁性特性が向上することが解る。

実施例3：

図3は、TiC単体の粉末試料(a)、(b)について行った1000℃での押出成形加工(押出圧力：98MPa)の説明図である。

ここで100hMM処理を施した試料(a)とMM処理を施していない試料(

b) を比較すると、試料 (a) の場合はダイス開孔口から成形試料が押出されている部分の長さは約 12 mm ほどであるのに対して、試料 (b) の場合のそれは 1 ~ 2 mm 程度である。このような両試料における成形挙動の違いは、MM 処理によりその結晶粒が超微細化されている試料 (a) にみられる超塑性によるものと解釈される。

実施例 4 :

図 4 は、Fe、Cr 及び Ni の元素状粉末と Fe-N 合金 (5.85% (質量) 含有 N) 粉末とから目標組成となるように調合したクロム-ニッケル系の粉末試料 (a) $Fe_{81-y}Cr_{19}Ni_y$ (質量%) (ただし $y=8 \sim 17$) 及び (b) $Fe_{80.1-y}Cr_{19}Ni_yN_{0.9}$ (質量%) (ただし $y=4 \sim 11$) を、アルゴン雰囲気中にて、硬質鋼製円筒状試料容器 (内径 75 mm × 高さ 90 mm) に充填して、汎用の遊星型ボールミル (試料容器 4 個取付け) を用いて室温にて 720 ks (200 h) メカニカルアロイング (MA) 処理した後、これらのメカニカルアロイング (MA) 処理済み粉末における生成相を X 線回折 (XRD) (X 線: コバルト $K\alpha$ 線 (波長 $\lambda = 0.179021$ nm)) によって調べた結果を示している。ここで試料容器の回転速度は 385 rpm、試料の全質量は 100 g (1 個の試料容器につき 25 g 装填)、クロム鋼ボールの質量対粉末試料質量の比は 11.27 対 1 とした。

図中 ○ 印は生成相がオーステナイト (γ) であることを示し、● 印は MA 処理過程での強加工によって誘起生成したマルテンサイト (α') であることを示している。

図 4 より窒素 (N) を含まない場合 (a) は、オーステナイト単相とするにはニッケル (y) の含有量を 14% (質量) 以上であることが必要である (同図 (a)) が、窒素 (N) を 0.9% (質量) 添加すると、ニッケルの含有量

が6%（質量）以上ではほとんどオーステナイトとなっていることが解る。このことは、そのオーステナイト化が著しく促進され（同図（b））、メカニカルアロイング（MA）生成物をオーステナイト単相にするための高価なニッケルの添加量を大きく低減できることを示している。

図5は、クロム-マンガン系の $\text{Fe}_{93.1}\text{Cr}_{1.8}\text{Mn}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}$ （質量%）試料について、クロム-ニッケル系試料（図4）の場合と同様のメカニカルアロイング（MA）実験（MA処理時間：200h、X線：コバルト $\text{K}\alpha$ 線（ $\lambda = 0.179021\text{nm}$ ））を行い、メカニカルアロイング（MA）処理試料のオーステナイトに対する窒素の効果を示したものである。

また、X線回折（XRD）によってオーステナイト（図中、○印はオーステナイト（ γ ））であることが同定されたメカニカルアロイング（MA）処理粉末については、その磁気特性（オーステナイト相が示す非磁性）の面からも調べ、その結果を図6に示した。

図6は、振動試料型磁気分析計（VSM）を用いて測定した $\text{Fe}_{93.1}\text{Cr}_{1.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}$ 及び $\text{Fe}_{93.1}\text{Cr}_{1.8}\text{Mn}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}$ （質量%）の両メカニカルアロイング（MA）試料の室温における磁化 M_{max} （ emu/g ）をメカニカルアロイング（MA）処理時間 t （ks）の関数として示したものである（磁場：15kOe）。

本図より両メカニカルアロイング（MA）試料とも、 t が540ks（150h）付近で M_{max} が急激に低下しオーステナイト（非磁性）となっていくことが示される。

以上の実施例4及び図4～図5からみて、本発明によれば、N濃度0.9質

量%程度の高Nオーステナイト鋼粉末を製造するには、鉄とクロム、ニッケル、マンガンなどの混合粉末を窒素源物質としてのFe-N合金粉末とともに150~200hメカニカルアロイング(MA)処理すればよいことが解る。

また本法と同様にして、Fe-N合金粉末の添加量を増量することにより、5質量%N濃度程度の高窒素オーステナイト鋼粉末を容易に製造することができた。

なお、後記実施例5以降の固化成形用メカニカルアロイング(MA)処理試料としては、各試料ともXRD及びVSMにより、オーステナイト単相であることを確認したものを用いた。

実施例5：

図7は、汎用の放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering、SPS)機(電源：DC3±1V、600±100A)によるメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形プロセスの説明図である。

内径10mm×外径40mm×高さ40mmの黒鉛製ダイスに、直径10mm、厚さ約5mmの円板状成形体を得られるように、約3~5gのメカニカルアロイング(MA)処理粉末試料を装填して、これに上下から49MPaの成形圧力(σ)をかけ、真空中でその固化成形を実施した。固化成形の温度(T)は650~1000℃(923~1273K)の間の温度とし、各成形温度での保持時間(t)は300s(5分)とした。

実施例6：

図8は、メカニカルアロイング(MA)処理粉末のシース圧延(Sheath Rolling、SR)による固化成形プロセスの説明図である。

約10gのメカニカルアロイング(MA)処理粉末を内径約7mmのSUS

316ステンレス鋼チューブ (Sheath) に真空封入し、これを圧延機を用いて、650～1000℃の温度 (T) にてその固化成形を実施した。

なお、シース圧延温度：650～1000℃、

第1回目の圧延前の設定圧延温度保持時間：900S (15分)、

第2回目の圧延前の設定圧延温度保持時間：300S (5分) とした。

実施例7：

図9は、 $\text{Fe}_{60.55}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_3\text{Nb}_{0.45}$ (質量%) メカニカルアロイング (MA) 処理試料の900℃でのSPS成形前と成形後のXRD (X線：コバルトK α 線 ($\lambda = 0.179021\text{nm}$)) 図形である。これより同試料は、SPS成形後もオーステナイト (γ) 単相のままであることが示される。なお、図において (as MAed) はSPS成形前のもの、(as SPSe d) はSPS成形後のものを示す。

図10は前記試料のSPSによる成形体断面の走査電顕による観察図 (SEM図) である。

$\text{Fe}_{60.55}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_3\text{Nb}_{0.45}$ (質量%) メカニカルアロイング (MA) 処理試料の900℃でのSPS成形前後の平均結晶粒経 (D) については表1のとおりである。

[表1]

Fe_{60.55} Cr₁₈ Mn₁₈ Mo₃ N_{0.45} (質量%)
 メカニカルアロイング(MA)処理試料の900℃での
 SPS成形前後の平均結晶粒径(D)

結晶粒径 nm	SPS成形前 (as MAed)	SPS成形後 (as SPSed)
D	12	45

表1中、Dの値は、図9のX線図形からScherrerの式を用いて計算した。成形後の値は図10のSEM図から観察される粒径ともほぼ対応するものである。

以上の実施例7、図9及び表1からみて、本発明によれば、SPS固化成形過程でかなりの結晶粒の成長はみられるが成形後もそのナノ組織は保持できることが解った。

実施例8：

図11は、下記(a)～(g)の種々のメカニカルアロイング(MA)処理粉末試料を900℃にてSPS成形したものの、成形後の窒素の残存率Re(%)を示したグラフ図である。

(a) Fe_{60.55}Cr₁₈Mn₁₈Mo₃N_{0.45} (質量%)

(b) Fe_{60.6}Cr₁₈Mn_{17.5}Mo₃N_{0.9} (質量%)

(c) Fe_{63.1}Cr₁₈Mn₁₅Mo₃N_{0.9} (質量%)

(d) Fe_{72.1}Cr₁₈Ni₈N_{0.9} (質量%)

(e) Fe_{67.1}Cr₁₉Ni₈Mn₅N_{0.9} (質量%)

(f) Fe_{68.1}Cr₂₃Ni₈N_{0.9} (質量%)

(g) $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{No.}_9$ (質量%)

R_e (%) : $(N_s / N_m) \times 100$

N_m : MA処理のままの試料中の窒素含有量 (質量%)

N_s : SPS成形後の試料中の窒素含有量 (質量%)

同図よりクロム-マンガン系の試料 (a)、(b)、(c) では R_e が 100% であるのに対して、クロム-ニッケル系の試料 (d) (SUS304 鋼相当組成の高窒素ステンレス鋼) では R_e が約 85% であり、メカニカルアロイング (MA) 処理試料中に含まれている窒素の約 15% が SPS 成形過程で消失していることが示される。しかし、窒素の残存率 R_e は、試料 (d) にマンガンを追加したもの (試料 (e)) 又はそのクロムを増量したもの (試料 (f)) では大きく向上し、さらにまた R_e を増加させる元素マンガン、クロム、ニオブを複合添加すると、試料 (g) のように、その R_e は 100% まで向上し、成形過程での脱窒は完全に抑制することができた。

図 12 は、SPS 成形した図 11 の試料 (d) 及び (g) の X 線回折 (X 線 : 銅 $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.154051 \text{ nm}$) 結果を示している。これより試料 (d) では、SPS 成形によりオーステナイト (γ) 相の地にフェライト (α) 相、 Cr_2N 相が析出した組織となっているのに対して、試料 (g) では SPS 成形後もそのオーステナイト単相組織が保持されていることが解る。

実施例 9 :

$\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{No.}_9$ (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料の SPS 又は SR 成形による固化成形体 (固化成形温度 : 900℃) 及

び同SR成形後、焼なまし（1150℃×15分間）を施した試験片（SR＋焼なまし片）の平均結晶粒径D、ピッカース硬さHv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張り強さ σ_B 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値は、表2のとおりである。

[表2]

Fe64.1 Cr20 Ni8 Mn5 Nb2 NO. 9(質量%)メカニカルアロイング(MA)試料のSPS又はSR成形による固化成形体及び同SR成形後、焼なまし(1150℃×15分)を施した試験片(SR＋焼なまし片)の平均結晶粒径D、ピッカース硬さHv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張り強さ σ_B 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値(成形温度900℃)

試料	D	Hv	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	酸素	窒素
	nm		MPa	MPa	%	質量%	質量%
SPS成形片*	27	690	—	—	—	0.582	0.892
SR成形片**	29	750	1450	2810	4	0.591	0.887
SR成形片***	35	745	1400	2640	3	0.477	0.902
SR＋焼なまし片	98	670	1800	2850	30	0.594	0.898
SUS304鋼板 (固溶化熱処理材)	75000	180	280	590	40以上	—	—

Dの値はScherrerの式を用いて算出

* 直径10mm×5mm厚さ

** 引張試験片のゲージ寸法:幅4.5mm×長さ(標点距離)12mm×厚さ1.3

*** N₂ガス雰囲気にて250時間MA処理したオーステナイト鋼粉末のSR成形

実施例10:

(a) Fe_{63.1}Cr₁₈Mn₁₅Mo₃No.₉(質量%)、及び(b) Fe_{65.55}Cr₂₅Ni₅Mo₄No.₄₅(質量%)のメカニカルアロイング(MA)試料のSR成形及びSR成形後焼なましした固化成形体の平均結晶粒径D、ピッカース硬さHv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張り強さ σ_B 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値(SR成形温度:900℃、焼なまし温度1150℃、焼なまし温度保持時間15分間)は表3のとおりである。(a)、(b)はそれぞれオーステナイト鋼試料及びオーステナイト・フェライト鋼試料である。

[表 3]

(a) Fe83.1 Cr18 Mn15 Mo3 No. 9 (質量%) 及び (b) Fe65.55 Cr25 Ni5 Mo4 No. 45 (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料の SR 成形及び SR 成形後焼なましを施した固化成形体の平均結晶粒径 D、ビッカース硬さ Hv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_B 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値 (SR 成形温度: 900°C、焼なまし温度 1150°C、焼なまし温度での保持時間 15 分)

試料	固化成形処理	D	Hv	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	酸素	窒素
		nm		MPa	MPa	%	質量%	質量%
a	SR	110	830	1510	2680	3	0.598	0.902
	SR+焼なまし	153	760	1560	2790	24	0.604	0.846
b	SR	82	850	1450	2820	2	0.443	0.453
	SR+焼なまし	90	810	1600	2940	20	0.448	0.449

a: オーステナイト鋼試料

b: オーステナイト・フェライト鋼試料

実施例 11

(a) Fe 69.2 Mn 30 C 0.8 (質量%)、(b) Fe 64.1 Mn 30 Cr 5 C 0.8 N 0.1 (質量%) 及び (c) Fe 64.2 Mn 30 Al 5 C 0.8 (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料の SR 成形又は SR 成形+焼なまし (1150°C × 15 分間) を施した各試験片 (固化成形温度: 900°C) の平均結晶粒径 D、ビッカース硬さ Hv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、伸び δ 、引張り強さ σ_B 及び酸素・窒素分析値は表 4 のとおりである。

[表 4]

(a)Fe69.2Mn30 CO.8(質量%)、(b)Fe64.1 Mn30 Cr5 CO.8 NO.1(質量%)及び
(c)Fe64.2Mn30 Al5 CO.8(質量%)メカニカルアロイング(MA)試料のSR成形
又はSR成形+焼なまし(1150°C×15分)による固化成形体の平均結晶粒径D、
ピッカース硬さHv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_B 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値
(成形温度:900°C)

試料*	固化成形処理	D	Hv	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	酸素	窒素
		nm		MPa	MPa	%	質量%	質量%
a	SR	14	690	1530	2520	4	0.603	—
b	SR	10	810	1640	2960	3	0.594	0.101
	SR+焼なまし	105	705	1800	2870	28	0.589	0.103
c	SR	13	740	1600	2630	5	0.598	—

*厚さ1.3mmシート

以上の実施例9及び表2からみて、本発明によれば、SUS304相当組成の高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼(窒素濃度:0.9質量%)では、シース圧延(SR)による固化成形によると、溶解法で製造したSUS304ステンレス鋼に比べ、硬さがその約4倍(高炭素鋼のマルテンサイト組織以上の硬さ)、耐力がその約6倍(超高張力鋼級の値)という極めて高い値を示し、その焼なましにより、伸びもかなり高いものが製造できることが解った。

また、表2からみて、MAの際、窒素源としてN₂ガスを用いても、窒化鉄を用いる場合とほとんど同様の引張特性を示す固化成形体を製造できることが解った。

実施例10及び表3(試料aの結果)からみて、高窒素Cr-Mn系のFe_{69.2}Cr₁₈Mn₁₅Mo₃N_{0.9}(質量%)材料においても、そのSR+焼なまし材は表2に示された高窒素Cr-Ni系材料の場合と同様、高強度で延性に富む材料が製造できることが判明した。

また、表3(試料bの結果)からみて、オーステナイト・フェライト系材料(フェライト相:約40%)では、オーステナイト系材料(試料a)に比べてSR成形過程での結晶粒成長が著しく抑制され、その硬さ、強さ($\sigma_{0.2}$ 及

び σ_B)などの機械的性質もオーステナイト系材料とほぼ同様のものが製造できることが解った。

また、実施例11、表4からみて、高マンガン-炭素系の $Fe_{84.2}Mn_{15.8}C_{0.8}$ (質量%) 及び $Fe_{84.1}Mn_{15.8}Cr_{0.8}Co_{0.8}Ni_{0.1}$ (質量%) 及び $Fe_{84.2}Mn_{15.8}Al_{0.8}Co_{0.8}$ (質量%) メカニカルアロイング (MA) オーステナイト鋼粉末の固化成形体でも、溶解法で製造された高マンガンオーステナイト鋼 (例えばSCMnH3鋼、Mn: 11~14% (質量)、C: 0.9~1.2% (質量)) (1000℃からの水焼入れ材) に比べて、硬さがその約4倍という極めて高い値を示す上、高強度で延性に富むものを容易に製造できることが解った。

実施例12:

$Fe_{84.1}Cr_{2.0}Ni_{1.8}Mn_{15}Nb_{2.2}Ni_{0.9}$ (質量%) のメカニカルアロイング (MA) 粉末試料について、900℃でのSPS成形、押出成形、鍛造、熱間等方圧加圧焼結 (HIP)、ホットプレス又は常温での冷間プレスを施した後、更に900℃にて熱間圧延加工を加え、これを焼なまし (1150℃×15分間) してから、急冷 (水中) 処理をして得られた固化成形体試料 (a) ~ (g) の平均結晶粒径D、ビッカース硬さHv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張り強さ σ_B 、伸び δ 及びシャルピー衝撃値Eは、表5のとおりである。

なお、前記の固化成形処理は試料bの圧延を除いて、すべて真空雰囲気中に行われている。また、引張り試験には、JIS6号試験片 (幅5mm、厚さ2mm) を用い、またシャルピー衝撃試験片にはVノッチ試験片 (幅5mm、高さ5mm、長さ55mm) を用いた。

[表 5]

Fe_{84.1} Cr₂₀ Ni₈ Mn₅ Nb₂ N_{0.9} (質量%)メカニカルアロイング(MA)粉末試料に種々の固化成形処理を施した成形体バルク材試料a~gの平均結晶粒径D、ビッカース硬さHv、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_B 、伸び δ 、及びシャルピー衝撃値E

試料	固 化 成 形 処 理	D	Hv	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	E
		nm		MPa	MPa	%	MJ/m ²
a	SPS+圧延+焼なまし	105	690	1650	2890	32	2.0
b	SPS+圧延*+焼なまし	93	670	1050	1360	18	1.0
c	押出し+圧延+焼なまし	152	620	1870	3040	35	2.8
d	鍛造+圧延+焼なまし	168	610	1790	2830	29	2.5
e	HIP+圧延+焼なまし	210	540	1520	2050	34	1.4
f	ホットプレス+圧延+焼なまし	96	580	1440	1980	20	1.7
g	冷間プレス+圧延+焼なまし	70	600	1020	1200	17	0.8

*圧延雰囲気:大気

SPS : (成形圧力:49MPa)

押出し: (押出比:3)

鍛造 : (鍛造比:2)

HIP : (成形圧力:50MPa)

ホットプレス: (成形圧力:60MPa)

冷間プレス : (成形圧力:650MPa)

実施例12、表5の試料aの結果を実施例9、表2の「SR+焼なまし」材のそれと比較すると、SPS成形加工したものに更に圧延処理を施すとその機械的特性がかなり大きく向上するうえ、高い靱性（高い衝撃値）を示し、圧延加工の効果は明らかである。

表5の試料c、dのように圧延加工を加える前に、押出し、鍛造のような剪断変形を伴う成形過程が加わると、その効果は一層顕著なものになっている。

以上の実施例12、表5からみて、本願発明によれば同表に示すような固化成形処理によっても、その固化成形体における結晶組織は90~200nm程度のナノサイズのレベルにとどまり、特に試料c及びdで用いた固化成形処理法によると、高窒素濃度の高硬質・高強度で強靱なナノ結晶オーステナイト鋼バルク材を容易に製造できることが解った。

実施例 13 :

図 13 は以下の遅れ破壊試験に用いられた中央部に環状の切欠き部を有する直径 5 mm の柱状の試験体の斜視図を示し、該試験はその両端側から持続的に引張荷重をかけることによって行われた。

すなわち、前記試験体は、 $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (質量%) のメカニカルアロイング (MA) 試料を、900℃で押出加工した後、焼なまし処理 (1150℃×15 分間/水冷) して得た直径 5 mm の固化成形体 (耐力 $\sigma_0.2$: 1690 MPa、引張り強さ σ_B : 2880 MPa、伸び δ : 34%) である。

本試験では、同試験体に水中 (23℃) にて 1600 MPa の引張り荷重を 100 h 負荷し続けたが、その結果、遅れ破壊は見られなかった。

実施例 14 :

高窒素オーステナイト鋼 [$\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_x$ (質量%、 $x = 0.45, 0.7, 0.9$)] メカニカルアロイング (MA) 試料の SR 成形による固化成形体の窒素濃度 (含有量) x とビッカース硬さ H_v の関係は表 6 のとおりである。

[表 6]

$\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_x$ (質量%, $x = 0.45, 0.7, 0.9$)
メカニカルアロイング (MA) 試料の SR 成形による固化成形体の
窒素濃度 x とビッカース硬さ H_v の関係 (成形温度 900℃)

窒素濃度(質量%)	0.45	0.7	0.9
H_v	500	600	750

実施例 15 :

オーステナイト鋼の窒素含有量とビッカース硬さHvの関係(窒素固溶の効果)は表7に示すとおりである。

[表7]

オーステナイト鋼の窒素含有量とビッカース硬さHv
——窒素固溶の効果

試料	窒素(質量%)	Hv	結晶粒径 D(nm)
a	0.035	400	35
b	0.9	750	30

- a: SUS304ステンレス鋼粉末を10時間MA*処理してから900℃でのSR成形した後、焼なまし(1150℃×15分/水冷)を行ったSR固化成形シート。
 b: 200時間MA処理したFe64.1 Cr20 Ni8 Mn5 Nb2 No. 9(質量%)試料の900℃にてSR固化成形したシート。
 * 厳密にはメカニカルミリング(MM)処理のこと

実施例 16 :

オーステナイト鋼の平均結晶粒径Dとビッカース硬さHvの関係(MAによる結晶粒微細化の効果)は表8に示すとおりである。

[表8]

オーステナイト鋼の平均結晶粒径Dとビッカース硬さHv
 ——MAによる結晶粒微細化の効果

試料	D(nm)	Hv
A	75000	200以下
B	35	400

A: SUS304ステンレス鋼の溶製シート(N: 約0. 035質量%)。

B: SUS304ステンレス鋼粉末を10時間MA処理してから
 900℃でのSR成形した後、焼なまし(1150℃×15分/水冷)
 を行ったSR固化成形シート。

実施例15 (表7) 及び16 (表8) からみて、メカニカルアロイング (MA) 処理したオーステナイト系材料では、窒素濃度を0. 9質量%まで高めると、その硬さはSUS304溶製シートの約8倍程度まで増大しているが、これには窒素固溶の効果に加えて、MAによる結晶粒微細化の効果も大きく寄与していることが解った。

産業上の利用可能性

次に前記本発明で得られたオーステナイト鋼バルク材の用途例について紹介する。

一高窒素オーステナイト鋼について：

高窒素オーステナイト鋼に共通した性質は、超強度で靱性かつ耐孔食性を示し非磁性であることに加え、マルテンサイト系又はフェライト系鉄鋼材料にみられるような昇温時の200～300℃付近の温度から急激な軟化を示さず、室温付近以下の温度での低温脆性を起こしにくいことである。

そしてまた注目すべき重要なことは、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304鋼相当組成の0. 9% (質量) 程度の窒素を含む本願発明の一例の高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼では、硬さが同304ステンレス鋼の約4倍 (高炭素鋼のマルテンサイト組織以上の硬さ)、耐力がその6倍 (超高張力鋼級の値) という非

常に高い値を示す上、このような極端に高い耐力をもつものでも、マルテンサイト系又はフェライト系鉄鋼材料にみられるような遅れ破壊 (delay failure) を起こさないことである。

従って本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼材料は、以上のようなその特性から、高張力ボルトや防弾材料をはじめ、例えば次のような機械類の部品や熱間加工用の各種の超硬工具類などの材料として好適に広く用いることができる。

(1) 高張力ボルト、ナット類 (機械的締結材料)

高張力ボルト、ナット類には通常、マルテンサイト系又はフェライト系の鉄鋼材料が多く用いられているが、このようなマルテンサイト系又はフェライト系材料ではその引張り強さが $70 \sim 80 \text{ kg/mm}^2$ 以上になると、降伏点 (耐力) より低い静的引張り力のもとでも遅れ破壊を起こす性質をもっているので、現在 $70 \sim 80 \text{ kg/mm}^2$ 以上の引張り強さをもつ鋼の高張力ボルト、ナット類への使用はなされていない。

しかし、本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼は、極端に大きい強度を有している上、その組織がオーステナイト相から構成されているので、前記のような遅れ破壊を起こすことがない。従って、このようなナノ結晶オーステナイト鋼の特性からみて、本発明のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材は前記の高張力ボルト類の材料としてはもとより、ますますその軽量化が求められている航空機、自動車などの構成部材としてその需要は計り知れないものであると言える。

(2) 防弾鋼板、防弾チョッキ類

例えば、現在、軍用等に使われている防弾チョッキの重量は、有事のときに着用されるものは、1人分で $40 \sim 50 \text{ kg}$ にも及ぶと言われている。しかも

その材料特性としては、引張り強さが 250 kg/mm^2 、伸びが $5\sim10\%$ という極めて高性能のものが求められているが、現在これに対応できる材料は未だ開発されるまでに至っていない。

本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼バルク材は、前記のような高いレベルの性能に十分応えられるだけでなく、本発明のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材をこれに用いると非常に大きな軽量化をはかることができる。

(3) ペアリング（軸受）類

軸受材料に用いられている多くの鉄鋼材料では、その摩擦・摩耗部分のマトリックス（相組織）をマルテンサイト組織にしているため、そのマルテンサイトという不安定相の性質上、使用温度範囲が比較的せまい範囲に限定されるが、本発明による高窒素オーステナイト鋼は、例えば高温域においても約 600°C 付近の温度まで強さや硬さの急激な低下を起こさないので、より広い温度域で用いることができる。

とくに、本発明による高窒素オーステナイト鋼を軸受の回転部に用いると、前記の強度特性から、その使用量を大幅に減らすことができるので、これにより、使用材料の節減になるばかりでなく、軸受転動体部の遠心力の大きな低下を通じて、軸受運転時の使用電力を大きく低減することができる。

(4) 歯車類

歯車の材料に多く用いられている鉄鋼材料では、その表面部（歯面部）には耐摩耗性をもたせ、そして内部には強い靱性をもたせるという相矛盾する性質を一つの部品に与える必要があるため、この場合は、歯面部への浸炭などと焼入・焼もどしとを組み合わせたかなり高度な技術と熟練を要する表面硬化処理が必要となるが、本発明による、例えば押し出し加工で製造した超硬質で強靱な特性を有する高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼をこれに用いる場合は、その

ような表面硬化などの処理は不要である。

また、高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼を歯車類に用いる場合は歯面部がマルテンサイト（不安定相）組織をもった通常のものより、より広い温度域で使用する事ができる。

（５）熱間加工用工具、押出工具類

例えば、高温切削工具材として多く用いられているモリブデン系の高速度鋼のような焼入れ・焼もどし材では、そのマトリックスが昇温域で不安定な焼もどしマルテンサイト相からなるために、４００℃付近の温度以上では急激に軟化する性質をもっている。しかし本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼は、そのマトリックス自体が安定相からなるため、そのような温度域で急激な軟化を示すことはないので、より優れた熱間加工向けの工具材料として用いることができる。

また、本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼は、上記のような熱的に比較的安定なマトリックスからなるため、使用時に熱的変化の激しい押出工具などにも、より効果的に用いることができる。

（６）医療器具類その他

クロム－ニッケル系のＳＵＳ３０４鋼のようなオーステナイト系ステンレス鋼は、使用時にごく微量に溶出されるニッケルイオンが人体に皮膚炎をひき起こすなどの問題があるため、欧米では人体にかかわるものにはその使用が禁止される方向にある。こうした背景から、ニッケルを含まないオーステナイト系ステンレス鋼として注目されているのが、高窒素クロム－マンガン系のオーステナイトステンレス鋼である。

本発明による非磁性な高窒素ナノ結晶クロム－マンガン系オーステナイト鋼

は、超硬質かつ強靱で優れた耐食性（耐孔食性）を有している上、オーステナイト相の性質上、極低温でも脆化しない特長をもっている。

高窒素クロム－マンガン系オーステナイト鋼の以上のような特性からみて、本発明による非磁性な高窒素ナノ結晶クロム－マンガン系オーステナイト鋼は、例えば、外科医が用いるメス、医療用低温器具類、その他一般用のナイフ、ハサミ等の利器、ドリル等の工具類の材料としても有望といえる。

請 求 の 範 囲

(1) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(2) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(3) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(4) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物 (シリサイド) を存在させてなることを特徴

とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(5) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物 (ボライド) を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(6) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、(1) 金属又は半金属の酸化物、(2) 金属又は半金属の窒化物、(3) 金属又は半金属の炭化物、(4) 金属又は半金属のケイ化物 (シリサイド) 又は(5) 金属又は半金属の硼化物 (ボライド) の(1)～(5)から選ばれる2種以上を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(7) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材が、その構成組織中にフェライトナノ結晶粒子を50%未満含有するものであることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(8) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイト

ナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材が、窒素を0.1～5.0%（質量）含有するものであることを特徴とする前記（1）～（7）のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（9） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、金属又は半金属の酸化物の形態で酸素を0.01～1.0%（質量）含有したものであることを特徴とする前記（1）、（6）又は（7）のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（10） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材が、窒素化合物を1～30%（質量）含有したものであることを特徴とする前記（2）、（6）、（7）又は（8）のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（11） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材が、その固化成形過程での脱窒を防ぐための、窒素との化学的親和力が鉄より大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロムなどの窒素親和性金属元素を含有してなることを特徴とする前記（1）～（10）のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（12） 固溶型窒素を0.1～2.0%（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、

Cr : 12 ~ 30 % (質量)、Ni : 0 ~ 20 % (質量)、Mn : 0 ~ 30 % (質量)、N : 0.1 ~ 5 % (質量)、C : 0.02 ~ 1.0 % (質量)、残部 : Feであることを特徴とする前記 (1) ~ (11) のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(13) 固溶型窒素を0.1 ~ 2.0 % (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、Cr : 12 ~ 30 % (質量)、Ni : 0 ~ 20 % (質量)、Mn : 0 ~ 30 % (質量)、N (化合物型) : 30 % (質量) 以下、C : 0.01 ~ 1.0 % (質量)、残部 : Feであることを特徴とする前記 (1) ~ (9) のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(14) 固溶型窒素を0.1 ~ 2.0 % (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、Mn : 4 ~ 40 % (質量)、N : 0.1 ~ 5 % (質量)、C : 0.1 ~ 2.0 % (質量)、Cr : 3 ~ 10 % (質量)、残部 Feであることを特徴とする前記 (1) ~ (11) のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(15) 固溶型窒素を0.1 ~ 2.0 % (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるバルク材の鋼形成成分及び配合組成が、Mn : 4 ~ 40 % (質量)、N (化合物型) : 30 % (質量) 以下、C : 0.1 ~ 2.0 % (質量)、Cr : 3 ~ 10 % (質量)、残部 Feであることを特徴とする前記 (1) ~ (11) のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(16) 固溶型窒素を0.1～2.0% (質量) 含有するオーステナイトナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルアロイング (MA) によって得られたものであることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(17) 前記(1)～(16)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材が、固溶型窒素を0.3～1.0% (質量) 含有する結晶粒径50～1000nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるものであることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(18) 前記(1)～(16)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材が、固溶型窒素を0.4～0.9% (質量) 含有する結晶粒径75～500nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるものであることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(19) 前記(1)～(16)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材が、固溶型窒素を0.4～0.9% (質量) 含有する結晶粒径100～300nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるものであることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(20) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって高窒素濃

度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、
同オーステナイト鋼微粉末を（１）圧延、（２）放電プラズマ焼結、（３）押出成形、（４）熱間等方加圧焼結（HIP）、（５）冷間等方加圧成形（CIP）、（６）冷間プレス成形、（７）ホットプレス、（８）鍛造、又は（９）スエーディングの（１）～（９）から選択される１又は２以上の組合せによる固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより、固溶型窒素を０．１～２．０％（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（２１） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、
同オーステナイト鋼微粉末を、空气中又は酸化抑制雰囲気中あるいは真空中で（１）圧延、（２）放電プラズマ焼結、（３）押出成形、（４）熱間等方加圧焼結（HIP）、（５）ホットプレス、（６）鍛造、又は（７）スエーディングの（１）～（７）から選択される１又は２以上の組合せによる熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、その後急冷することにより、固溶型窒素を０．１～２．０％（質量）含有するオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（２２） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源とともに混合し、
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、

高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、同オーステナイト鋼微粉末を真空中又は酸化抑制雰囲気中で放電プラズマ焼結して固化成形することにより、固溶型窒素を0.3～1.0%（質量）含有する結晶粒径50～1000nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（23） 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を製造した後、同オーステナイト鋼微粉末を真空中又は酸化抑制雰囲気中で放電プラズマ焼結して固化成形し、次いで圧延加工処理し、急冷することにより、固溶型窒素を0.3～1.0%（質量）含有する結晶粒径50～1000nmのオーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなる超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（24） 前記（20）又は（22）に記載の固化成形体を800～1250℃の温度にて60分間以内の時間で焼なました後、更に急冷することを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（25） 前記（21）又は（23）に記載の急冷された成形体を800～1250℃の温度にて60分間以内の時間焼なました後、更に急冷することを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（26） 窒素源となる物質が、N₂ガス、NH₃ガス、窒化鉄、窒化クロ

ム又は窒化マンガンから選択される1種又は2種以上であることを特徴とする前記(20)～(25)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(27) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、(1) アルゴンガスなどの不活性ガス、(2) N_2 ガス、又は(3) NH_3 ガスから選ばれるいずれか1種、又は(1)～(3)から選ばれる2種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする前記(20)～(26)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(28) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする前記(20)～(27)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(29) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする前記(20)～(26)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(30) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、1～10体積%の AlN 、 NbN 、 Cr_2N などの金属窒化物又は0.5～10% (質量)の鉄より窒素との化学的親和力の大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロム、タングステン、モリブデンなどの窒素親和性金属あるいはコバルトを、窒素源となる物質とともに混合し、メカニカルアロイング(MA)過程及びメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか、前記金属元素又はその窒化物

、炭窒化物等を析出・分散させ、

超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前記(20)～(29)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(31) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、 AlN 、 NbN 、 TaN 、 Si_3N_4 、 TiN などの金属窒化物からなる粒子分散剤1～10体積%を、窒素源となる物質とともに混合し、

メカニカルアロイング(MA)過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の一層の微細化の促進とメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制し、

超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前記(20)～(30)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(32) 鉄とマンガン及び炭素を主体とする高マンガンー炭素鋼タイプのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源としての窒化鉄等の金属窒化物微粉末とともに混合し、

アルゴンガスなどの不活性ガスあるいは真空または真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気のもとで、

メカニカルアロイング(MA)することによって、 $Mn: 4 \sim 40\%$ (質量)、 $N: 0.1 \sim 5.0\%$ (質量)、 $C: 0.1 \sim 2.0\%$ (質量)、 $Cr: 3.0 \sim 10.0\%$ (質量)、残部 Fe からなるナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、放電プラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で

優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前記（２０）～（２９）又は（３１）のいずれか１項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（３３） オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Cr：１２～３０％（質量）、Ni：０～２０％（質量）、Mn：０～３０％（質量）、N：０．１～５．０％（質量）、C：０．０２～１．０％（質量）、残部：Feであり、
固化成形の温度が６００～１２５０℃であることを特徴とする前記（２０）～（３２）のいずれか１項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（３４） メカニカルアロイング（MA）処理時に処理容器、硬質鋼ボール等から高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末に混入する酸素の量を０．０１～１．０％（質量）に調整し、その酸素の化合物である金属又は半金属の酸化物により、メカニカルアロイング（MA）過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の一層の微細化の促進とメカニカルアロイング（MA）処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制することを特徴とする前記（２０）～（３１）のいずれか１項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

（３５） 前記（１）～（１９）のいずれか１項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された高力ボルト、ナット等の機械的締結材料。

（３６） 前記（１）～（１９）のいずれか１項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された防弾鋼板、防弾チョッキ等の耐弾材料。

（３７） 前記（１）～（１９）のいずれか１項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された防弾鋼板、防弾チョッキ等の耐弾材料。

ナイト鋼バルク材で製作されたダイス、ドリル、スプリング、歯車、軸受け等の機械工具・機械部材。

(38) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された人工骨、人工関節、人工歯根等の人工医科・歯科材料。

(39) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された注射針、手術用メス、カテーテル等の医療用機械器具。

(40) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された金型。

(41) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された水素貯蔵タンク。

(42) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された包丁、剃刀、鋏等の利器。

(43) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作されたタービンフィン、タービンブレード等のタービン部材。

(44) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された防衛用兵器。

(45) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作されたスケート部材、そり部材等のスポーツ材料。

(46) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された配管、タンク、バルブ等の化学プラント材料。

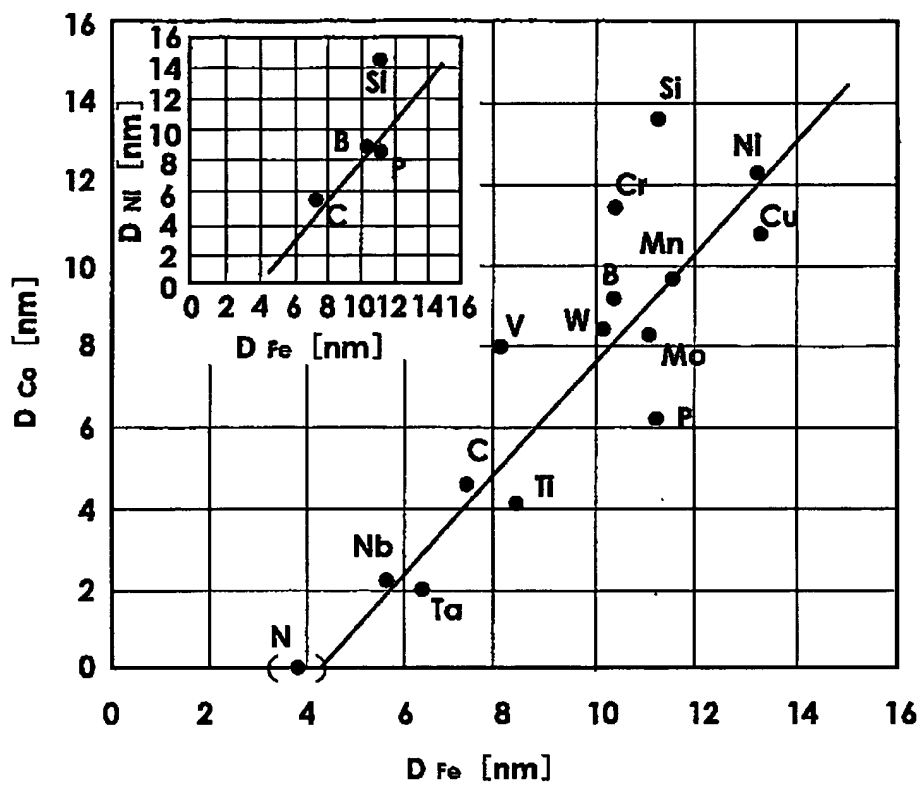
(47) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された原子力発電装置用部材。

(48) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作されたロケット、ジェット機等の飛行物体部材。

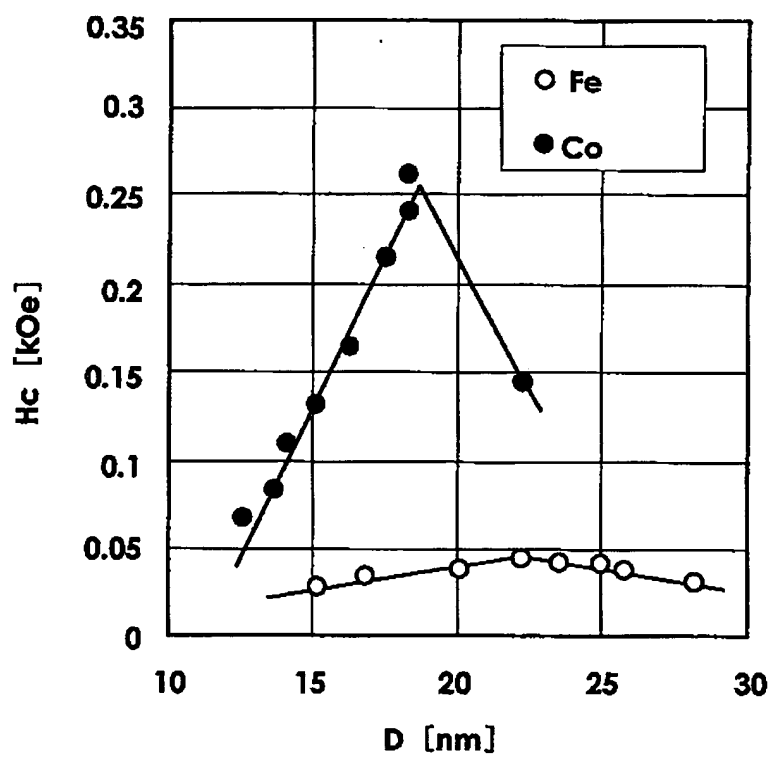
(49) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作されたパソコン、アタッシュケース等の軽量ハウジング材料。

(50) 前記(1)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材で製作された自動車、船舶、磁気浮上列車等の移送装置用部材。

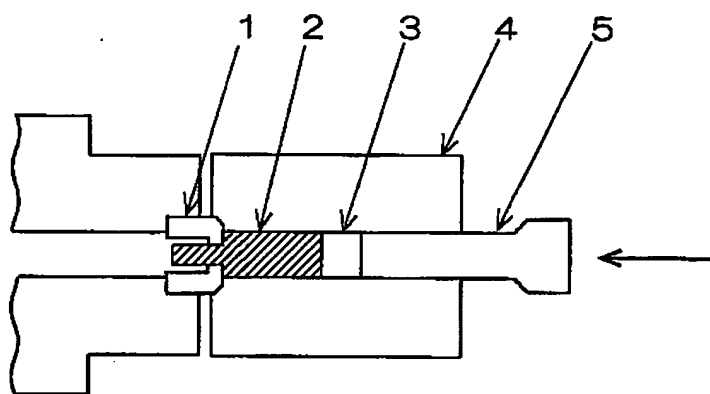
F i g . 1



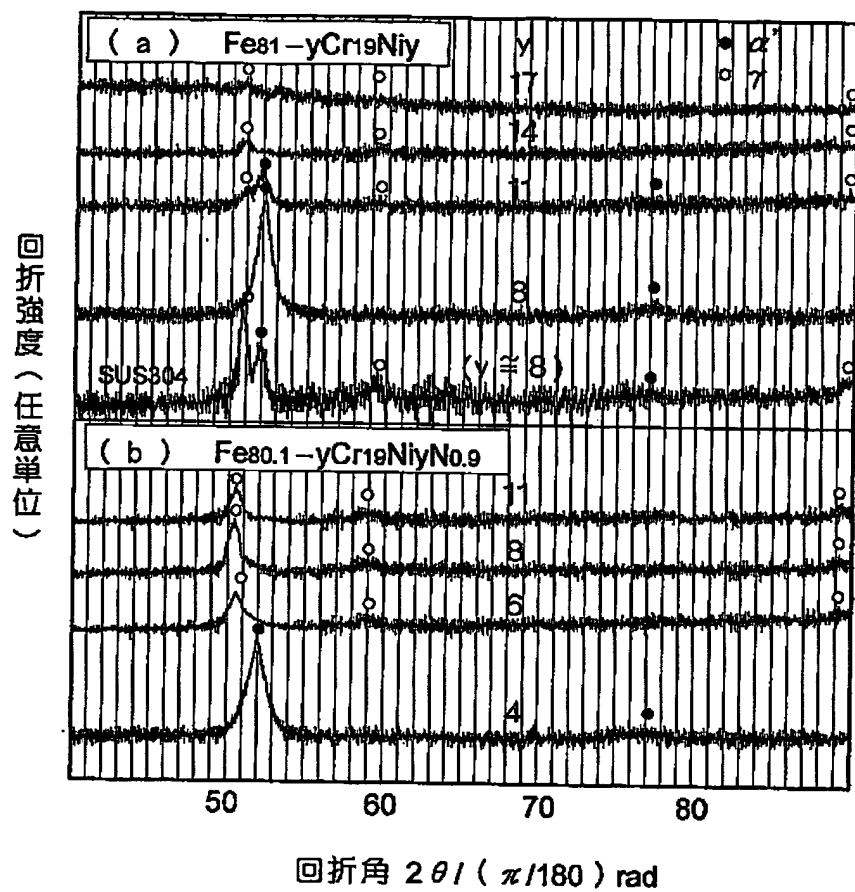
F i g . 2



F i g . 3

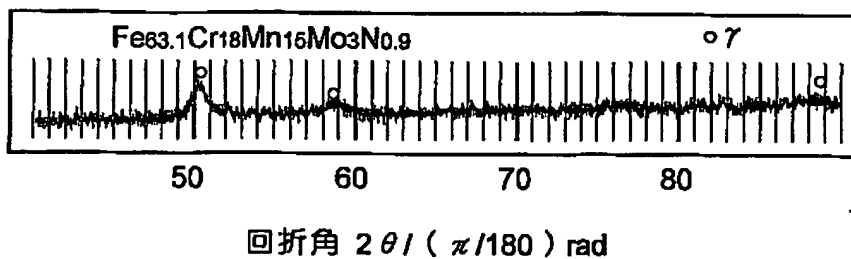


F i g . 4

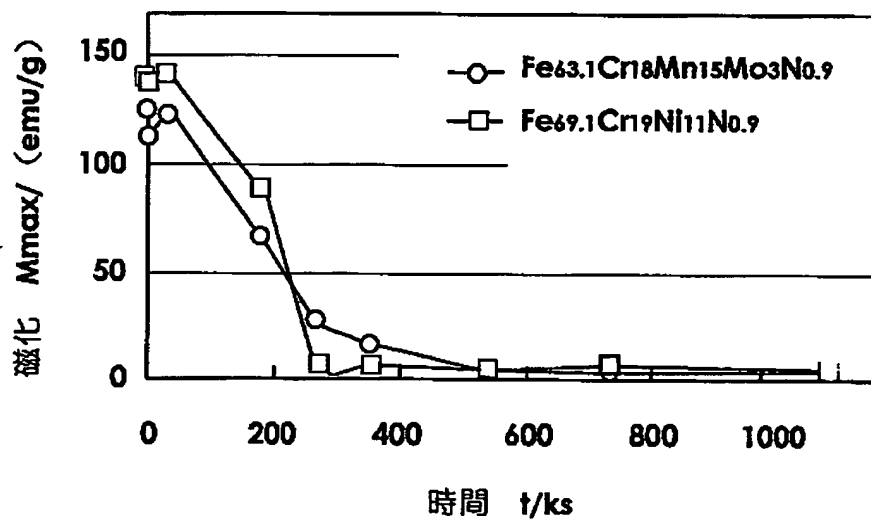


F i g . 5

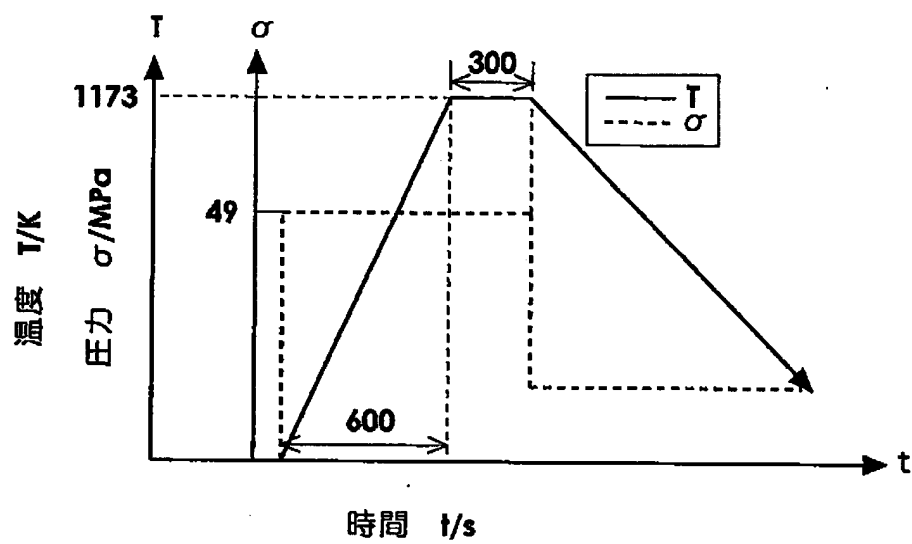
回折強度 (任意単位)



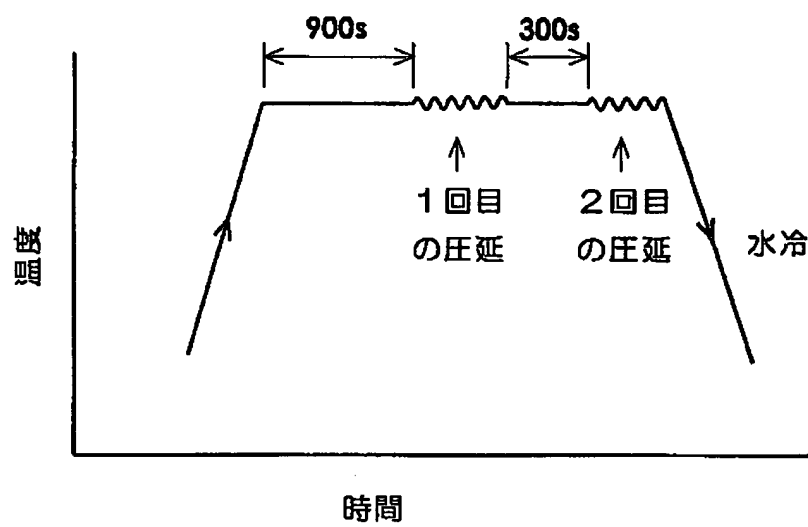
F i g . 6



F i g . 7



F i g . 8



F i g . 9

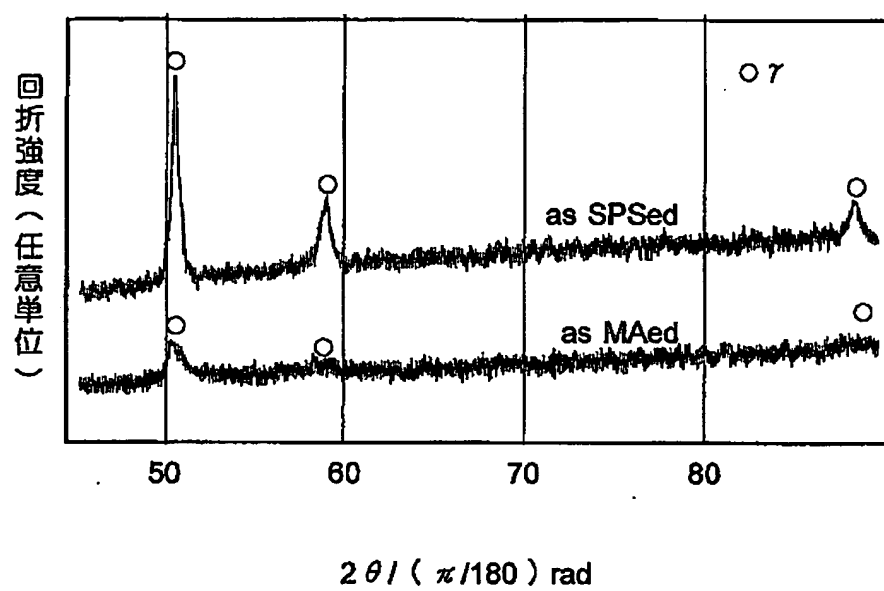
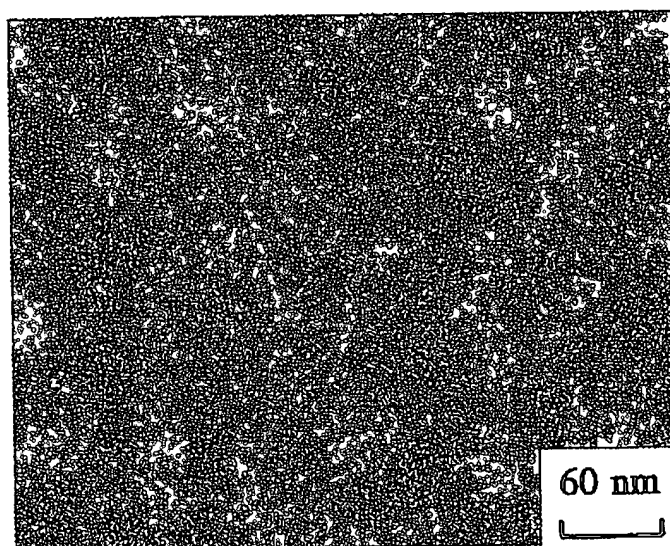
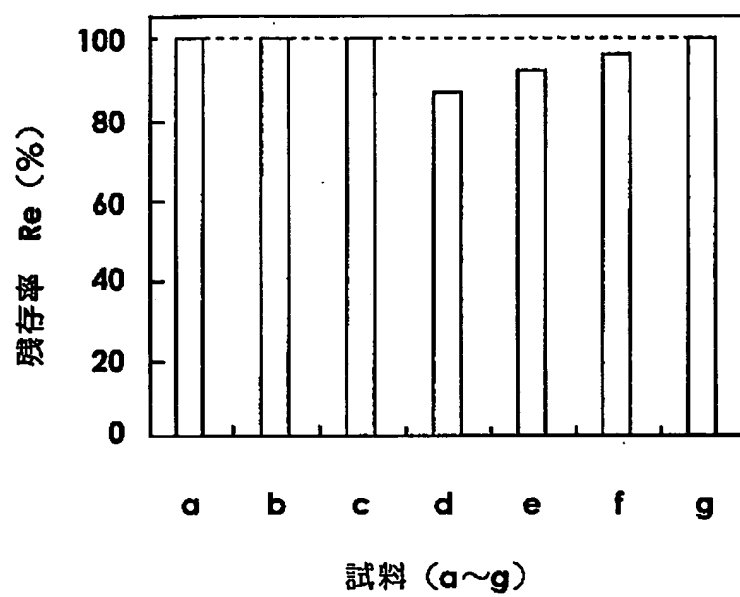


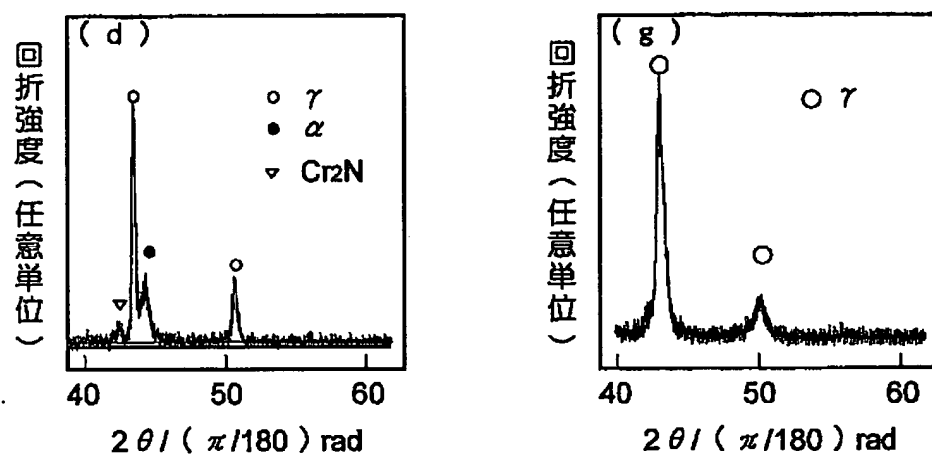
Fig. 10



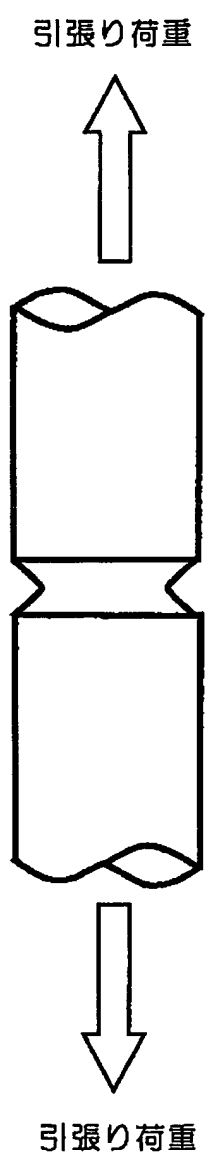
F i g . 1 1



F i g . 1 2



F i g . 1 3



1 2 / 1 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C33/02, B22F1/00, 3/24, C21D6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C33/02, B22F1/00, 3/24, C21D6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Harumatsu MIURA, "Mechanical Alloying ni yori Sakusei shita Kochiso Nano Kessho Austenite Stainless-ko Funmatsu no Nekkan Koka Seikei Katei deno Chisso no Kyodo", Current Advances in Materials and Processes, Vol.15, No.3, (2002), pages 454 to 457	1-50
X	Harumatsu MIURA, "Mechanical Alloying ni yotte Sakusei shita Kochiso Stainless-ko Funmatsu no Austenite-ka to Koka Seikei", Current Advances in Materials and Processes, Vol.13, No.3, (2000), pages 362 to 363	1-50

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

^o Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December, 2003 (19.12.03)Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Harumatsu MIURA, Preparation of Nanocrystalline High-Nitrogen Stainless Steel Powders by Mechanical Alloying and Their HotCompaction, Materials Transactions, Vol.42, No.11, (2001), pages 2368 to 2373	1-50
X	JP 10-88289 A (Hitachi, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; examples (Family: none)	1-50
X	JP 11-43748 A (Hitachi, Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims; examples (Family: none)	1-50
X	EP 1234894 A1 (Hitachi, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; examples & JP 2002-256400 A	1-50

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12343

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C22C33/02, B22F1/00, 3/24, C21D6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C22C33/02, B22F1/00, 3/24, C21D6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	三浦春松, メカニカルアロイングにより作製した高窒素ナノ結晶オーステナイトステンレス鋼粉末の熱間固化成形過程での窒素の挙動, 材料とプロセス, Vol. 15, No. 3 (2002), p. 454-457	1-50
X	三浦春松, メカニカルアロイングによって作製した高窒素ステンレス鋼粉末のオーステナイト化と固化成形, 材料とプロセス, Vol. 13, No. 3 (2000), p. 362-363	1-50
X	HARUMATSU Miura, Preparation of Nanocrystalline High-Nitrogen Stainless Steel Powders by Mechanical Alloying and Their Hot Compaction, Materials Transactions, Vol. 42, No. 11 (2001), p. 2368-2373	1-50

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛



4K 9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-88289 A (株式会社日立製作所) 1998. 04. 07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-50
X	JP 11-43748 A (株式会社日立製作所) 1999. 02. 16, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-50
X	EP 1234894 A1 (株式会社日立製作所) 2002. 08. 28, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2002-256400 A	1-50

10/529418
JC17 Rec'd PCT/PTO 28 MAR 2005

SUPER HARD AND TOUGH NANO-CRYSTAL AUSTENITE STEEL BULK
MATERIAL WITH AN IMPROVED CORROSION RESISTANCE, AND ITS
PREPARATION PROCESS

5

ART FIELD

The present invention relates generally to a metal material, and more particularly to a super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, and its preparation process.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

As the Hall-Petch relationship teaches, metal material strength increases with decreasing crystal grain diameter D , and such strength dependency on grain diameter holds even at or near $D = 50$ to 100 nm that means nano-size level crystal grains. Thus, reducing crystal grain diameters down to the ultra-fine, nano-size levels now becomes one of the most important means ever for the reinforcement of metal materials. Some technical journals suggest that reducing D down to ultra-fine sizes of as fine as a few nm causes superplasticity to come out.

There are also some reports that regarding magnetic elements such as iron, cobalt and nickel, in nano-order grain ranges coercive force decreases and soft magnetism improves with decreasing D , which are not found when the crystal grain diameter D is in micron-order ranges.

However, the crystal grain diameter D of most metal materials produced by melting are usually on the order of

a few microns to a few tens of microns, and D can hardly be reduced down to the nano-order even by post-treatments. Even with controlled rolling that is an important micro-processing of steel crystal grains, for instance, the
5 lowest possible limit to grain diameters is of the order of at most 4 to 5 μm . In other words, with such ordinary processes it is impossible to obtain materials whose grain diameters are reduced down to the nano-size level.

For instance, intermetallic compounds such as Ni_3Al ,
10 Co_3Ti , $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ and TiAl that provide useful heat-resistant materials and super hard materials, and oxide- and non-oxide based ceramic materials such as Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC , Cr_3C_2 , TiN and TiB_2 are all generally less susceptible to plastic processing at normal temperature because of
15 being fragile, and forming processes using super plasticity in relatively high temperature regions become very important.

For the development of superplasticity, however, it is required to reduce their crystal grain diameters down
20 to the nano-size level or an nano-order close thereto. Never until now are there any ultra-fine powders sufficient to meet such forming processes available.

As nitrogen (N) in an amount of, e.g., about 0.9% (by mass) is added to a chromium-nickel type stainless
25 steel having a composition equivalent to that of SUS 304 that is typical austenite stainless steel, the resulting stainless steel having a high nitrogen concentration increases in offset yield strength (yield strength) to

about three times as high as that of SUS 304 stainless steel, with no decrease in fracture toughness yet with much more improvements in corrosion resistance in general and pitting corrosion resistance in particular and much
5 more reductions in sensitivity to stress corrosion cracking. Moreover, nitrogen, because of being an extremely strong austenite-stabilization element, is not only capable of superseding expensive nickel with no damage to the above strength properties and corrosion
10 resistance, but also has superior properties such as the effect on holding back process-inducing martensitic transformation under intensive cold processing conditions.

Such effects of N are also true for chromium-manganese type austenite steels. From such considerations,
15 chromium-nickel and chromium-manganese type austenite steels having a high nitrogen concentration have recently attracted considerable attentions as the coming generation of promising new materials.

So far, high-N austenite steels having nitrogen in
20 an amount of up to about 0.1 to 2% (by mass) have been manufactured by melting solidification processes usually in nitrogenous atmospheres, high-temperature solid diffusion sintering processes in nitrogen gas atmospheres, etc. With those processes, however, it is required that
25 the higher the concentration of nitrogen in the end steel, the higher the pressure of nitrogen gas in the atmosphere, offering problems in connection with high-temperature, high-pressure operations and work safety.

Referring here to generally available steel materials inclusive of austenite steel, the finer the crystal grains, the ever higher the effect on strength (hardness) becomes, as is the case with other metals, and
5 high-N austenite steel, too, is now intensively studied for much finer crystal grain diameters. However, it is still very difficult to reduce crystal grains down to the nano-size level; any satisfactory ultra-fine crystal grain material is not achievable as yet, although some high-N
10 austenite steels having a crystal grain structure of the order of a few tens of μm are somehow obtainable.

But then, in high-manganese austenite that attracts great attention as a steel species that could have a dominant role in the coming generation of large-scale
15 technologies (peripheral technologies in linear motor cars, superconduction applied systems, etc.), too, any material having a crystal grain structure of the nano-order is not available as yet, as is the case with the chromium-nickel, and chromium-manganese type austenite steels.

20

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The present invention has for its objection the provision of satisfactory solutions to the above problems.

Basically, the present invention makes use of
25 mechanical milling (MM) or mechanical alloying (MA) of a powder mixture of powders of an elementary single metal and powders of other metal additives or the like. The resulting nano-crystal fine powders are cosolidated by

forming-by-sintering, thereby providing a bulk material, composed of an aggregate of grains of nano-size levels, and having strength (high strength) or hardness (super hardness) close to the finest possible limit. Furthermore, 5 crystal grains of magnetic elements such as iron, cobalt and nickel are reduced down to nano-size levels so as to provide a novel material showing much better soft magnetism.

The present invention also provides a novel process 10 for preparing a non-magnetic, high-nitrogen nano-crystal austenite steel material having super hardness and toughness with an improved corrosion resistance (pitting-corrosion resistance) by applying mechanical alloying (MA) to an elementary powder mixture of iron and chromium, 15 nickel, manganese, carbon or the like with a nitrogen source substance such as iron nitride, using a ball mill or the like and then applying forming-by-sintering to the resultant nano-crystal austenite steel fine powders, thereby obtaining a nano-crystal austenite steel bulk 20 material containing a solid-solution type nitrogen in an amount of preferably 0.1 to 2.0% (by mass), more preferably 0.3 to 1.0% (by mass), and even more preferably 0.4 to 0.9% (by mass).

Furthermore, the present invention provides a high- 25 manganese austenite steel having a nano-order crystal structure through the application of mechanical alloying and forming-by-sintering similar to that mentioned above.

Thus, the present invention is concerned with

austenite steel bulk materials constructed as recited below, and their preparation processes and uses.

(1) A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising
5 an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), characterized in that a metal oxide or a semimetal oxide exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in
10 said nano-crystal grains.

(2) A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0%
15 (by mass), characterized in that a metal nitride or a semimetal nitride exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.

(3) A super hard and tough austenite steel bulk
20 material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), characterized in that a metal carbide or a semimetal carbide exists as a crystal grain growth
25 inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.

(4) A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising

an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), characterized in that a metal silicide or a semimetal silicide exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.

(5) A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), characterized in that a metal boride or a semimetal boride exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.

(6) A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), characterized in that at least two selected from the group consisting of (1) a metal oxide or a semimetal oxide, (2) a metal nitride or a semimetal nitride, (3) a metal carbide or a semimetal carbide, (4) a metal silicide or a semimetal silicide and (5) a metal boride or a semimetal boride exist as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.

(7) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion

resistance according to any one of (1) to (6) above,
characterized in that said austenite steel bulk material
comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains
containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type
5 nitrogen contains in a structure thereof less than 50% of
ferrite nano-crystal grains.

(8) The super hard and tough nano-crystal
austenite steel bulk material with an improved corrosion
resistance according to any one of (1) to (7) above,
10 characterized in that said bulk material comprising an
aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1
to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen
contains 0.1 to 5.0% (by mass) of nitrogen.

Referring now to the significance of why the above
15 nano-crystal austenite steel bulk material should contain
0.1 to 5.0% by mass of nitrogen, nitrogen contents of less
than 0.1% are less effective for increases in the hardness
of that bulk material; however, insofar as the nitrogen
content is in the range of 0.1 to 5.0% by mass, the
20 hardness increases with increasing nitrogen content.

As the nitrogen content is greater than 5.0%,
however, there is not only no noticeable increase in the
hardness of the bulk material but also a noticeable
decrease in toughness.

25 Referring then to the advantages obtained by
allowing the austenite nano-crystal grains that form part
of the nano-crystal austenite steel bulk material to
contain 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type

nitrogen, insofar as the solid-solution type nitrogen concentration (content) is in the range of 0.1 to 2.0% by mass, much of the nitrogen forms an effective solid solution with an austenite crystal matrix, so that the
5 hardness and strength of that bulk material increase largely with increasing nitrogen content. In addition, especially when the nitrogen concentration is in the range of 0.1 to 0.9% (by mass) as mentioned later, a nano-crystal austenite steel bulk material much higher in
10 toughness is obtainable.

(9) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1), (6) and (7) above, characterized in that said austenite steel bulk material
15 comprising austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen or an aggregate thereof contains 0.01 to 1.0% (by mass) of oxygen in a metal oxide or semimetal oxide form.

(10) The super hard and tough nano-crystal
20 austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (2), (6), (7) and (8) above, characterized in that said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen
25 contains a nitrogen compound in an amount of 1 to 30% (by mass).

(11) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion

resistance according to any one of (1) to (10) above,
characterized in that said bulk material comprising an
aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1
to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen

5 comprises a nitrogen-affinity metal element that has a
stronger chemical affinity for nitrogen than iron,
such as niobium, tantalum, manganese, and chromium, so as
to prevent denitrification during a forming-by-sintering
process thereof.

10 (12) The super hard and tough nano-crystal
austenite steel bulk material with an improved corrosion
resistance according to any one of (1) to (11) above,
characterized in that said bulk material comprising an
aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1
15 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a
steel forming and blending composition comprising 12 to
30% (by mass) of Cr, 0 to 20% (by mass) of Ni, 0 to 30%
(by mass) of Mn, 0.1 to 5% (by mass) of N and 0.02 to 1.0%
(by mass) of C with the rest being substantially Fe.

20 (13) The super hard and tough nano-crystal
austenite steel bulk material with an improved corrosion
resistance according to any one of (1) to (9) above,
characterized in that said bulk material comprising an
aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1
25 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a
steel forming and blending composition comprising 12 to
30% (by mass) of Cr, 0 to 20% (by mass) of Ni, 0 to 30%
(by mass) of Mn, up to 30% (by mass) of N (of a compound

type) and 0.01 to 1.0% (by mass) of C with the rest being substantially Fe.

(14) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1) to (11) above, characterized in that said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a steel forming and blending composition comprising 4 to 40% (by mass) of Mn, 0.1 to 5% (by mass) of N, 0.1 to 2.0% (by mass) of C and 3 to 10% (by mass) of Cr with the rest being substantially Fe.

(15) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1) to (11) above, characterized in that said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a steel forming and blending composition comprising 4 to 40% (by mass) of Mn, up to 30% (by mass) of N (of a compound type), 0.1 to 2.0% (by mass) of C and 3 to 10% (by mass) of Cr with the rest being substantially Fe.

(16) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1) to (15) above, characterized in that said austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen have been obtained by mechanical alloying (MA)

using a ball mill or the like.

(17) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1) to (16) above, characterized by comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.3 to 1.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen and having a crystal grain diameter of 50 to 1,000 nm.

(18) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1) to (16) above, characterized by comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.4 to 0.9% (by mass) of a solid-solution type nitrogen and having a crystal grain diameter of 75 to 500 nm.

(19) The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of (1) to (16) above, characterized by comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.4 to 0.9% (by mass) of a solid-solution type nitrogen and having a crystal grain diameter of 100 to 300 nm.

Referring here to the advantages obtained by allowing the austenite nano-crystal grains that form part of the nano-crystal austenite steel bulk material to contain the solid-solution type nitrogen in an amount of preferably 0.3 to 1.0% (by mass), and more preferably 0.4 to 0.9% (by mass), the content of the solid-solution type

nitrogen of less than 0.3% is incapable of significantly increasing the hardness of the bulk material, whereas the content of greater than 1.0% does not give rise to any improvement in toughness, although there is some increase
5 in the hardness of the bulk material. In the content range of 0.3 to 1.0% (by mass), especially 0.4 to 0.9% (by mass), much higher hardness is obtained in combination with high toughness.

Referring then to the significance of why the
10 austenite nano-crystal grains that form part of the nano-crystal austenite steel bulk material should have a crystal grain diameter of preferably 50 to 1,000 nm, more preferably 75 to 500 nm, and even more preferably 100 to 300 nm, crystal grain diameters of less than 50 nm do not
15 provide any practical material, because the bulk material is less susceptible to plastic processing due to the fact that there is an extreme decrease in the density of dislocations that provide a medium for plastic deformation. As the crystal grain diameters exceed 1,000 nm, on the
20 other hand, offset yield strength (strength) drops unavoidably, although the bulk material is capable of easy plastic processing because there is an increased dislocation density. If the bulk material has an austenite crystal grain diameter of preferably 50 to 1,000
25 nm, more preferably 75 to 500 nm, and even more preferably 100 to 300 nm, then it offers an ideal austenite steel bulk material that has high offset yield strength (strength) and is capable of easier plastic processing.

It is here noted that in applications where no extremely high strength is needed, it is preferable to bring the annealing temperature of the bulk material after formed by sintering up to about 1,200°C to 1,250°C, because
5 within a shorter period of time it is possible to produce an austenite steel bulk material having a large crystal grain diameter of up to about 5,000 nm (5 μm) or larger, which is hardly produced by melting processes.

(20) A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, characterized by involving
10 steps of:

mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like together with a substance
15 that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture, using a ball mill or the like, thereby preparing fine powders of nano-crystal austenite steel having a high nitrogen concentration, and

20 applying to said fine powders of said nano-crystal austenite steel forming-by-sintering treatment such as forming-by-sintering using one means selected from the group consisting of (1) rolling, (2) spark plasma sintering, (3) extrusion, (4) hot isostatic press
25 sintering (HIP), (5) cold isostatic pressing (CIP), (6) cold pressing, (7) hot pressing, (8) forging, and (9) swaging or two or more thereof in combination or explosive

forming, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen.

(21) A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, characterized by involving steps of:

mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like together with a substance that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture, using a ball mill or the like, thereby preparing fine powders of nano-crystal austenite steel having a high nitrogen concentration, and

applying to said fine powders of said nano-crystal austenite steel forming-by-sintering treatment in air, an oxidation-inhibition atmosphere or a vacuum such as at least one means selected from the group consisting of (1) rolling, (2) spark plasma sintering, (3) extrusion, (4) hot isostatic press sintering (HIP), (5) hot pressing, (6) forging, and (7) swaging or two or more thereof in combination, or explosive forming, followed by quenching, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type

nitrogen.

(22) A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, characterized by involving steps of:

5 mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like together with a substance that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture,
10 using a ball mill or the like, thereby preparing fine powders of nano-crystal austenite steel having a high nitrogen concentration, and

applying spark plasma sintering to said fine powders of said nano-crystal austenite steel in a vacuum or an
15 oxidization-inhibition atmosphere for forming-by-sintering, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing preferably 0.3 to 1.0% (by mass), more
20 preferably 0.4 to 0.9% (by mass) of a solid-solution type nitrogen, and having a crystal grain diameter of preferably 50 to 1,000 nm, more preferably 75 to 500 nm, even more preferably 100 to 300 nm.

(23) A process for preparing a nano-crystal
25 austenite steel bulk material, characterized by involving steps of:

mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel,

manganese, carbon or the like together with a substance
that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture,
using a ball mill or the like, thereby preparing fine
5 powders of nano-crystal austenite steel having a high
nitrogen concentration, and

applying spark plasma sintering to said fine powders
of said nano-crystal austenite steel in a vacuum or an
oxidization-inhibition atmosphere for forming-by-sintering,
10 followed by rolling and quenching, thereby obtaining a
super hard and tough austenite steel bulk material with an
improved corrosion resistance, which comprises an
aggregate of austenite nano-crystal grains containing
preferably 0.3 to 1.0% (by mass), more preferably 0.4 to
15 0.9% (by mass) of a solid-solution type nitrogen, and
having a crystal grain diameter of preferably 50 to 1,000
nm, more preferably 75 to 500 nm, even more preferably 100
to 300 nm.

(24) The process for preparing a nano-crystal
20 austenite steel bulk material according to (20) or (22)
above, characterized in that said quenched formed product
is annealed at a temperature of 800 to 1,250°C for 60
minutes or shorter, and further quenched.

(25) The process for preparing a nano-crystal
25 austenite steel bulk material according to (21) or (23)
above, characterized in that said quenched formed product
is annealed at a temperature of 800 to 1,250°C for 60

minutes or shorter, and further quenched.

(26) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (25) above, characterized in that said substance that
5 becomes a nitrogen source is one or two or more substances selected from the group consisting of N_2 gas, NH_3 gas, iron nitride, chromium nitride, and manganese nitride.

(27) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20)
10 to (26) above, characterized in that an atmosphere in which said mechanical alloying is applied is any one gas selected from the group consisting of (1) an inert gas such as argon gas, (2) N_2 gas, and (3) NH_3 gas or a mixed gas of two or more gases selected from (1) to (3).

15 (28) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (27) above, characterized in that an atmosphere in which said mechanical alloying is applied is an atmosphere of a gas with some reducing substance such as H_2 gas added
20 thereto.

(29) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (26) above, characterized in that an atmosphere in which said mechanical alloying is applied is a vacuum, a
25 reducing atmosphere with some reducing substance such as H_2 gas added to a vacuum or a reducing atmosphere.

(30) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20)

to (29) above, characterized in that said respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like are mixed with 1 to 10% by volume of a metal nitride such as AlN, NbN, and Cr₂N or 0.5 to 10% (by mass) of a nitrogen affinity metal that has a stronger chemical affinity for nitrogen than for iron, such as niobium, tantalum, manganese, chromium, tungsten, and molybdenum or cobalt together with said substance that becomes a nitrogen source, and said additive nitride is dispersed or said metal element or a nitride, carbo-nitride or the like thereof is precipitated and dispersed in a mechanical alloying (MA) process and a process of forming-by-sintering of mechanically alloyed (MA) powders, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material having an improved corrosion resistance.

(31) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (30) above, characterized in that said respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like are mixed with 1 to 10% by volume of a grain dispersant comprising a metal or semimetal nitride such as AlN, NbN, TaN, Si₃N₄, and TiN together with said substance that becomes a nitrogen source, and crystal grains are more finely divided on a nano-size level in a mechanical alloying (MA) process and crystal grains are prevented from becoming coarse in a forming-by-sintering process of mechanically

alloyed (MA) powders, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material having an improved corrosion resistance.

(32) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (29) and (31) above, characterized in that respective fine powders of austenite steel-forming components for a high manganese-carbon steel type composed mainly of iron, manganese and carbon are mixed with fine powders of a metal nitride such as iron nitride that becomes a nitrogen source, mechanical alloying (MA) is applied to a mixture in an inert gas such as argon gas, a vacuum, a vacuum with some reducing substance such as H₂ gas added thereto or a reducing atmosphere, thereby preparing powders of nano-crystal austenite steel comprising 4 to 40% (by mass) of Mn, 0.1 to 5.0% (by mass) of N, 0.1 to 2.0% (by mass) of C and 3.0 to 10.0% (by mass) of Cr with the rest being substantially Fe, and forming-by-sintering treatment like hot forming-by-sintering such as sheath rolling, spark plasma sintering, and extrusion or explosive forming is applied to said powders of said austenite steel, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material having an improved corrosion resistance.

(33) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (32) above, characterized in that said austenite steel-forming and blending composition comprises 12 to 30% (by mass) of Cr, 0 to 20% (by mass) of Ni, 0 to 30% (by mass)

of Mn, 0.1 to 5.0% (by mass) of N and 0.02 to 1.0% (by mass) of C with the rest being substantially Fe, and said forming-by-sintering is carried out at a temperature of 600 to 1,250°C.

5 (34) The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of (20) to (31) above, characterized in that an amount of oxygen entrapped from a mechanical alloying vessel, hard steel balls or the like into said high-nitrogen nano-crystal
10 austenite steel powders during mechanical alloying (MA) is adjusted to 0.01 to 1.0% (by mass), and a metal oxide or a semimetal oxide that is a compound of said oxygen is used to more finely divide crystal grains on a nano-size level in a mechanical alloying (MA) process, and prevent crystal
15 grains from becoming coarse in a forming-by-sintering process of mechanically alloyed (MA) powders.

 (35) Mechanical clamping materials such as high tensile strength bolts and nuts; bulletproof materials such as bulletproof sheets and bulletproof vests;
20 mechanical tools and members such as dies, drills, springs and gears; artificial medical materials such as artificial bones, artificial joints and artificial dental roots; medical mechanical tools such as injection needles, surgeon's knives and catheters; die materials used in
25 press operations such as deep drawing, powder compacting, forging, press forming, and wire drawing; hydrogen storage tanks (that make use of much better hydrogen resistance);

sharp-edged tools such as kitchen knives, razors and
scissors; turbine members such as turbine fins and turbine
blades; defensive weapons such as fortifications,
bulletproof walls, firearms and tanks; sporting materials
5 such as skating and sledging materials; chemical plant
materials such as pipes, tanks, valves and desalination
equipment for seawater; chemical reaction vessels; atomic
power generator materials; flying object materials such as
rockets, jet planes and space stations; light-weight
10 housing materials for personal computers and attaché
cases; materials for transport systems such as automobiles,
ships, linear motorcars and deep submergence vehicles;
cold weather-resistant materials; ship lifts; window
frames; structural materials; traps, etc., all formed of
15 the nano-crystal austenite steel bulk material according
to any one of (1) to (19) above.

According to the invention, as either mechanical
milling (MM) or mechanical alloying (MA) is applied to a
powdery material of a single metal, it is formed into
20 powders having an ultra-fine crystal grain structure. By
the forming-by-sintering of those powders at a temperature
of nearly 900 to 1,000°C, the metal bulk material can be
easily prepared.

As mechanical alloying (MA) is applied to a powdery
25 mixture of powders of a practical single metal such as
iron, cobalt, nickel, and aluminum with carbon, niobium,
titanium or the like added thereto, there is obtained a

more ultra-fine crystal grain structure. Such forming-by-sintering as mentioned above readily gives a bulk material having a nano-crystal grain structure, which is much higher than that obtained by melting in terms of strength and hardness.

With a magnetic element such as iron or cobalt whose crystal grain diameter is reduced by MM down to the nano-order level, the smaller the grain diameter, the higher the soft magnetism becomes.

According to the invention, as mechanical alloying (MA) is applied to an elementary powder mixture of, e.g., the chromium-nickel or chromium-manganese type comprising iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like while Fe-N alloy powders or the like are used as a nitrogen source material, the component elements in the raw powders are mechanically alloyed (austenitized) without recourse to any melting process, thereby obtaining austenite steel powders which have a nano-size crystal grain structure that can never be achieved by conventional processes, and which is much more reinforced through solid-solution strengthening by solid solution of nitrogen into an austenite phase. Even in the next forming-by-sintering process of the austenite steel powders, the nano-crystal structure is held substantially intact by the pinning of austenite crystal grain boundaries by some amounts of metal oxides or semimetal oxides that are present in the mechanically alloyed (MA) powders, although there is certain crystal grain growth. Thus, the

synergistic effects of the solid-solution strengthening by nitrogen and the enhanced crystal grain reduction are combined with the toughness inherent in the austenite phase to make it easy to prepare a super hard, strength
5 and tough, non-magnetic, high-nitrogen nano-crystal austenite steel (nano-crystal austenite stainless steel) material having an improved corrosion resistance (pitting corrosion resistance).

In addition, high-manganese austenite steel having a
10 nano-crystal grain structure, too, can be easily prepared by the application of the MA and forming-by-sintering process such as one mentioned above.

BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWINGS

15 Fig. 1 is illustrative of the mean crystal grain diameters of each element upon 50-hour mechanical alloying (MA) of powders of iron, cobalt and nickel with other element (A) added thereto in an amount of 15 at%, as used in one specific example of the invention.

20 Fig. 2 is illustrative of changes in coercive force H_c (kOe) depending on the mean crystal grain diameter D of iron, and cobalt treated by mechanical milling (MM), as used in one specific sample of the invention.

Fig. 3 is illustrative of extrusion of a powder
25 sample as used in one specific example of the invention.

Fig. 4 is an X-ray diffraction (XRD) diagram for mechanically alloyed (MA) powders as used in one specific example of the invention.

Fig. 5 is an XRD diagram for mechanically alloyed (MA) powders as used in one specific example of the invention.

Fig. 6 is illustrative of the austenitization (non-magnetization) of mechanically alloyed (MA) powders as used in one specific example of the invention in terms of changes in magnetization M_{max} (emu/g) with mechanical alloying (MA) time (t).

Fig. 7 is illustrative of a forming-by-sintering process using spark plasma sintering (SPS), as applied in one specific example of the invention.

Fig. 8 is illustrative of a forming-by-sintering process using sheath rolling (SR), as applied in one specific example of the invention.

Fig. 9 is an XRD diagram for an MA sample before and after SPS forming-by-sintering at 900°C, as used in one specific example of the invention.

Fig. 10 is a SEM photograph illustrative in section of an MA sample (of about 5 mm in thickness) that was obtained by SPS forming at 900°C, as used in one specific example of the invention.

Fig. 11 is a graph indicative of the residual rate Re (%) of nitrogen in an MA sampled obtained by SPS forming at 900°C, as used in one specific example of the invention.

Fig. 12 is an XRD diagram for an MA sample obtained by SPS forming at 900°C, as used in one specific example

of the invention.

Fig. 13 is illustrative in perspective of a columnar test piece having an annular cutout in the center, used in delayed fracture testing.

5 Explanation of Reference Numerals

1: extrusion die,

2: sample,

3: dummy block,

4: vessel,

10 5: ram,

T: forming temperature, and

t: forming time.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

15 In one embodiment of the invention, mechanical alloying (MA) is applied to the fine powders of austenite steel-forming components comprising iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like, using a ball mill or the like at room temperature in an atmosphere of argon
20 or other gas.

The mechanically alloyed powders are easily reduced down to a crystal grain diameter of about 15 to 25 nm by mechanical energy applied by ball milling.

Then, the thus mechanically alloyed powders are
25 vacuum charged in a stainless steel tube (sheath) of about 7 mm in inside diameter, for forming-by-sintering by means of sheath rolling using a rolling machine at a temperature of around 800 to 1,000°C. In this way, a sheet of about

1.5 mm in thickness can be easily prepared.

Furthermore, if mechanical milling (MM) is applied to powders comprising each single element such as iron, cobalt, and nickel to obtain mechanically milled (MM) powders reduced down to nano-order ultra-fine grain diameters, it is then possible to prepare much more improved soft magnetic materials, because coercive force decreases with a grain diameter D decreasing from near critical 20 nm.

10 In another embodiment of the invention, mechanical alloying (MA) is applied to a powder mixture of, for instance, a chromium-nickel or chromium-manganese type material wherein elementary powders such as iron, chromium, nickel and manganese are mixed with a nitrogen (N) source
15 such as iron nitride in such a way as to have a target composition, using a ball mill at room temperature in an atmosphere of argon or other gas.

Thereupon, the mechanically alloying (MA) powders are mechanically alloyed not by way of any melting process
20 under mechanical energy added as by ball milling, so that they can be reduced down to a few nm to a few tens of nm ultra-fine levels, yielding high-nitrogen nano-crystal austenite steel powders of the chromium-nickel or chromium-manganese type.

25 Then, such austenite steel powders are vacuum charged in a stainless steel tube (sheath) of about 7 mm in inside diameter for forming-by-sintering by sheath rolling using a rolling machine at 900°C for instance. It

is thus possible to easily prepare an about 1.5 mm-thick high-nitrogen austenite steel sheet having a nano-crystal structure comprising crystal grains of about 30 to 80 nm.

If the amount of a metal or semimetal oxide form of oxygen inevitably entrapped in the powders that are undergoing mechanical alloying (MA) is usually regulated to up to about 0.5% (by mass), it is then possible to prevent coarsening of crystal grains in the forming-by-sintering process. To enhance such coarsening-prevention effects, it is desirable to add 1 to 10% by volume, especially 3 to 5% by volume of a crystal grain dispersant such as AlN, and NbN to the mechanically alloyed (MA) powders.

If mechanical alloying (MA) is applied to the above elementary powder mixture of iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like with the nitrogen (N) source, e.g., iron nitride and with an additive element having a greater chemical affinity for N than iron, such as niobium, tantalum, chromium, and manganese, in an amount of up to 10% (by mass), refinements of crystal grains are further promoted in the MA process. Furthermore in the forming-by-sintering process, the above additive metal element acts to increase the solubility of N in the matrix (austenite) with a marked decrease in the diffusion coefficient of N, so that if the forming-by-sintering temperature, time, etc. are regulated, it is then possible to achieve nearly complete prevention of denitrification from the matrix phase. It

is to be understood that the addition of a high-melting element such as niobium or tantalum is also helpful for inhibition of coarsening of crystal grains in the forming-by-sintering process.

5 However, the above additive metal element other than manganese is a ferrite-stabilization element that is ineffective unless used in a range without detrimental to the stability of the austenite matrix phase.

 In yet another embodiment of the invention,
10 mechanical alloying (MA) is applied to an elementary powder mixture having a high-manganese austenite steel composition that contains manganese in an amount of about 20 to 30% (by mass) and comprises iron, manganese and carbon, using a ball mill at room temperature in an
15 atmosphere of argon or other gas.

 Thereupon, the mechanically alloyed alloy powders provide high-manganese nano-crystal austenite steel fine powders of a few nm to a few tens of nm order. As in the first and second embodiments of the invention, forming-by-
20 sintering readily gives an about 1.5-mm thick high-manganese austenite steel having a nano-crystal grain structure of about 50 to 70 nm.

 In this high-manganese steel, too, the effect of nitrogen on solid-solution hardening is much more enhanced
25 by the incorporation of 0.1 to 5.0% (by mass) of nitrogen.

 Thus, in the invention, mechanical alloying (MA) is applied to the elementary powder mixture of, for instance, the chromium-nickel or chromium-manganese type comprising

iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like,
with iron nitride powders added thereto as the nitrogen
(N) source substance for mechanical alloying
(austenitization) of the component elements in the
5 starting powder mixture, thereby preparing a high-
nitrogen-concentration austenite steel powders which have
a nano-size crystal grain structure and a much greater
solid-solution strengthening by way of solid solution of
nitrogen into the austenite phase. As the austenite steel
10 powders are consolidated by sintering such as sheath
rolling or extrusion, the amount of a metal or semimetal
oxide form of oxygen that is inevitably formed during the
mechanical alloying (MA) process is regulated to up to
about 0.5% (by mass), so that any coarsening of crystal
15 grains is held back by the pinning effect of that oxide on
crystal grain boundaries. It is thus possible to achieve
effective preparation of high-nitrogen-concentration nano-
crystal austenite steel bulk materials.

It is also possible to achieve more effective
20 preparation of high-manganese austenite steel having a
nano-crystal grain structure by the application of the
same MA/forming-by-sintering technique as mentioned above.

EXAMPLES

25 Examples of the invention are now explained with
reference to the accompanying drawings.

Example 1

Fig. 1 is illustrative of changes in the mean

crystal grain diameter of each mechanically alloyed element, that is, iron, cobalt and nickel when a 50-hour mechanical alloying (MA) was applied to an elementary powder mixture having an $M_{85}A_{15}$ (at%) (M is iron, cobalt or nickel), which comprised powders of the elements iron, cobalt and nickel with the addition thereto of 15 at% of carbon (C), niobium (Nb), tantalum (Ta), titanium (Ti), phosphor (P), boron (B) and so on as other elements (A). It is here noted that the data about nitrogen N are directed to iron alone.

In Fig. 1, D_{Fe} , D_{Co} and D_{Ni} are the mean crystal grain diameter (nm) of the mechanically alloyed iron, cobalt, and nickel, respectively. From Fig. 1, it has been found that the reduction of crystal grain diameters of each of the elements iron, cobalt and nickel can be more effectively promoted by mechanical alloying with the addition thereto of carbon, niobium, tantalum, titanium and so on, all the three elements being reduced down to grain diameters of a few nano-orders.

It has also been found that the refinement of crystal grains of copper, aluminum, and titanium, too, is promoted by the addition thereto of other elements, and that carbon, phosphor and boron are particularly effective as the additive elements in this case.

Example 2

Fig. 2 is illustrative of the relationships between the mean crystal grain diameter D (nm) and the coercive force H_c (kOe) of mechanically milled (MM) iron, and

cobalt.

From Fig. 2, it has been found that both iron and cobalt decrease in coercive force H_c as D decreases from a critical grain diameter D of around 20 nm, resulting in improvements in soft magnetism.

Example 3

Fig. 3 is illustrative of the results of a 1,000°C-extrusion (at a pressure of 98 MPa) of powder samples (a) and (b), each of TiC alone.

From a comparison of sample (a) to which 100-hour mechanically milling (MM) was applied with sample (b) to which no MM was applied, it has been found that a portion of the sample (a) extruded out of an die aperture has a length of about 12 mm whereas that of sample (b) has a length of about 1 to 2 mm. Such differences in forming behavior between both samples would be probably due to the superplasticity of sample (a) whose crystal grains are reduced down to the ultra-fine level by mechanical milling (MM).

Example 4

Fig. 4 is illustrative of the results of examination of the phases formed in two powder samples by X-ray diffraction (XRD: cobalt $K\alpha$ radiation having a wavelength λ of 0.179021 nm) after mechanical alloying (MA). Specifically, mechanical alloying (MA) was applied to chromium-nickel based powder samples (a) $Fe_{81-y}Cr_{19}Ni_y$ (% by mass) where $y = 8$ to 17 and (b) $Fe_{80.1-y}Cr_{19}Ni_yN_{0.9}$ (% by

mass) where $y = 4$ to 11 , in which elementary powders of Fe, Cr and Ni were blended together Fe-N alloy (containing 5.85% by mass of N) powders in such a way as to have a target composition). Sample (a) and (b) were each charged
5 in a hard steel, cylindrical sample vessel of 75 mm in inside diameter and 90 mm in height for mechanical alloying for 720 ks (200 hours), using a conventional planetary ball mill (having four sample vessels attached thereto) at room temperature. More specifically, the
10 sample vessel was rotated at 385 rpm, the total mass of the sample was 100 grams (25 grams per each sample vessel), and the ratio of the mass of chromium steel balls to the mass of the powder sample was 11.27:1.

In Fig. 4, \bigcirc indicates that the formed phase is of
15 austenite (γ), and \bullet indicates that the formed phase is of martensite (α') induced by strong processing in the MA process.

From Fig. 4, it has been seen that in order for the nitrogen-free sample (a) to have a single austenite phase,
20 the content of nickel (y) must be greater than 14% (by mass). (see Fig. 4(a)); however, the addition of 0.9% (by mass) of nitrogen (N) allows the formed phase to consist nearly of austenite when the content of nickel is greater than 6% (by mass). This shows that austenitization is
25 significantly accelerated (see Fig. 4(b), making it possible to considerably reduce the amount of costly nickel used to compose the mechanically alloyed (MA)

product of a single austenite phase.

Fig. 5 is illustrative of the effect of nitrogen on the austenite of a mechanically alloyed (MA) sample. To this end, mechanical alloying (MA) was applied to a
5 $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (% by mass) sample of the chromium-manganese type under the same conditions for the chromium-nickel type sample (Fig. 4) (MA time: 200 hours, and X-ray: cobalt $K\alpha$ radiation having a wavelength λ of 0.179021 nm).

10 A mechanically alloyed (MA) sample that was identified by X-ray diffraction (XRD) as being of austenite (γ) as shown by \bigcirc was also measured regarding its magnetism (non-magnetism that the austenite phase shows). The results are plotted in Fig. 6.

15 In Fig. 6, the magnetization measurements M_{max} at room temperature of both mechanically alloyed (MA) samples of $\text{Fe}_{69.1}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_{11}\text{N}_{0.9}$ and $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (% by mass) as obtained using a vibration sample type magnetism analyzer (VSM) are plotted as a function of mechanical alloying
20 (MA) times t (ks) (at a magnetic field of 15 kOe).

From Fig. 6, it has been seen that both mechanically alloyed (MA) samples become austenite (non-magnetism) as M_{max} drops drastically at or near the t value of 450 ks (150 hours).

25 Example 4 and Figs. 4 and 5 teach that to prepare high-nitrogen austenite steel powders having a nitrogen concentration of about 0.9% by mass according to the

invention, mechanical alloying (MA) should be applied for 50 to 200 hours to a powder mixture obtained by mixing iron and chromium, nickel, manganese or the like together with Fe-N alloy powders as the nitrogen source substance.

5 While the amount of the Fe-N alloy powders is increased, it is also possible to easily prepare high-nitrogen austenite steel powders having a nitrogen concentration of about 5% by mass according to the present process.

10 It is noted that samples identified by XRD and VSM as being of a single phase of austenite were used as mechanically alloyed (MA) samples for forming-by-sintering in Examples 5 to 16, given below.

Example 5

15 Fig. 7 is illustrative of an exemplary forming-by-sintering process of mechanically alloyed (MA) samples obtained using a general-purpose spark plasma sintering (SPS) machine with a powder source of $DC3 \pm 1$ V, $2,600 \pm 100$ A).

20 About 3 to 5 grams of a mechanically alloyed (MA) powder sample were charged in a graphite die of 10 mm in inside diameter, 40 mm in outside diameter and 40 mm in height in such a way as to result in a disk form of formed product of 10 mm in diameter and about 5 mm in thickness.

25 Then, a forming pressure (σ) of 49 MPa was applied to the die from both above and below for forming-by-sintering in a vacuum. The forming-by-sintering temperature (T) was

set between 650°C and 1,000°C (923° K and 1,273° K), and the holding time at each forming temperature was 300 seconds (5 minutes).

Example 6

5 Fig. 8 is illustrative of an exemplary forming-by-sintering process of mechanically alloyed (MA) powders by sheath rolling, SR.

 About 10 grams of mechanically alloyed (MA) powders were charged in a vacuum in a SUS 316 stainless steel tube
10 (sheath) of about 7 mm in inside diameter for forming-by-sintering at a temperature (T) of 650 to 1,000°C using a rolling machine.

 It is here noted that:

 The sheath rolling temperature was 650 to 1,000°C,
15 the rolling temperature holding time set before the first rolling was 900 seconds (15 minutes), and
 the rolling temperature holding time set before the second rolling was 300 seconds (5 minutes).

Example 7

20 Fig. 9 is an XRD (X-ray: cobalt K α radiation having a wavelength λ of 0.179021 nm) pattern for an mechanically alloyed Fe_{60.55}Cr₁₈Mn₁₈Mo₃N_{0.45} (% by mass) sample before and after SPS forming at 900°C, showing that even after SPS forming, that sample still takes on a single phase of
25 austenite (γ). In Fig. 9, "as MAed" and "as SPSed" stand for before SPS forming and after SPS forming, respectively.

 Fig. 10 is a scanning electron microscope (SEM)

photograph of a section of the SPS formed sample product.

The mean crystal grain diameters (D) of the mechanically alloyed (MA) $\text{Fe}_{60.55}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_3\text{N}_{0.45}$ (% by mass) sample before and after SPS forming at 900°C are shown in Table 1.

Table 1

Mean Crystal Grain Diameter (D) of mechanically alloyed (MA) $\text{Fe}_{60.55}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_3\text{N}_{0.45}$ (% by mass)

sample before and after SPS forming at 900°C		
Crystal Grain Diameter, nm	Before SPS forming (as MAed)	After SPS Forming (as SPSed)
D	12	45

In Table 1, the value of D was calculated from the X-ray pattern of Fig. 9, using Scherrer's equation. The value found after forming corresponds nearly to the grain diameter observed from the SEM pattern of Fig. 10.

Example 7, Fig. 9 and Table 1 teach that according to the invention, the nano-structure can be maintained even after forming, although some crystal grain growth is found in the SPS forming-by-sintering process.

Example 8

Fig. 11 is indicative in graph of the residual rate Re (%) of nitrogen after forming regarding products obtained by forming at 900°C of the following various mechanically alloyed (MA) powder samples (a) through (g).

- (a) $\text{Fe}_{60.55}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_3\text{N}_{0.45}$ (% by mass),
- (b) $\text{Fe}_{60.6}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{17.5}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (% by mass),
- (c) $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (% by mass),
- (d) $\text{Fe}_{72.1}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_8\text{N}_{0.9}$ (% by mass),
- 5 (e) $\text{Fe}_{67.1}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{N}_{0.9}$ (% by mass),
- (f) $\text{Fe}_{68.1}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_8\text{N}_{0.9}$ (% by mass), and
- (g) $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (% by mass).

Re (%): $(\text{Ns}/\text{Nm}) \times 100$ where Nm is the content of nitrogen in the as-mechanically alloyed sample (% by mass), and Ns is the content of nitrogen in the sample after SPS forming.

From Fig. 11, it has been seen that the samples (a), (b) and (c) of the chromium-manganese type have a Re value of 100% whereas the chromium-nickel type sample (d) (high-nitrogen stainless steel having a composition equivalent to SUS 304 steel) has an Re value of about 85%, indicating that about 15% of nitrogen contained in the mechanically alloyed (MA) sample are dissipated off in the SPS forming process. However, the residual rate Re is significantly improved in the case of sample (e) where manganese is added to sample (d), and sample (f) where the amount of chromium is increased. With the combined addition of elements manganese, chromium and niobium that serve to increase Re, as is the case with sample (g), Re could be brought up to 100%, indicating that denitrification in the forming process could be perfectly held back.

Fig. 12 shows the results of X-ray diffraction of SPS formed samples (d) and (g) of Fig. 11 (X-ray: copper

K α radiation having a wavelength λ of 0.154051 nm). From this, it has been seen that sample (d) has a structure with ferrite (α) and Cr₂N phases precipitated by SPS forming in an austenite (γ) phase, whereas sample (g) keeps its single phase structure of austenite intact even after SPS forming.

Example 9

Set out in Table 2 are the mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and oxygen and nitrogen values upon analysis of an SPS or SR formed product at a forming-by-sintering temperature of 900°C of a mechanically alloyed (MA) Fe_{64.1}Cr₂₀Ni₈Mn₅Nb₂N_{0.9} (% by mass) sample as well as a test piece (SR plus annealed piece) obtained by SR forming plus annealing (at 1,150°C for 15 minutes).

Table 2

Mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and oxygen and nitrogen values upon analysis of an SPS or SR formed product (at a forming-by-sintering temperature of 900°C of a mechanically alloyed (MA)

Fe_{64.1}Cr₂₀Ni₈Mn₅Nb₂N_{0.9} (% by mass) sample as well as a test piece (SR plus annealed piece) obtained by SR forming plus annealing (at 1,150°C for 15 minutes)

Sample	D	Hv	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	O	N
	nm		MPa	MPa	%		
SPS Piece*	27	690	-	-	-	0.582	0.892
SR Piece**	29	750	1,450	2,810	4	0.591	0.887
SR Piece***	35	745	1,400	2,640	3	0.477	0.902
SR+Annealed Piece	98	670	1,600	2,850	30	0.594	0.898
SUS 304 Steel	75,000	160	280	590	>40	-	-

O (oxygen), and N (nitrogen) was given in % by mass, and SUS 304 steel sheet was a material obtained by solid-solution treatment.

The values of D were calculated using Scherrer's equation.

* 10 mm in diameter, and 5 mm in thickness.

** The tensile testing piece had a gage size of 4.5 mm in width, 12 mm in length (gage point distance) and 1.3 mm in thickness.

*** SR forming of austenite steel powders that were

mechanically alloyed for 250 hours in a nitrogen gas atmosphere.

Example 10

5 Set out in Table 3 are the mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and oxygen and nitrogen values upon analysis of products formed by way of SR forming and SR forming plus annealing of mechanical
10 alloying (MA) samples of (a) $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (% by mass) and (b) $\text{Fe}_{65.55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_5\text{Mo}_4\text{N}_{0.45}$ (% by mass) (the SR forming temperature: 900°C, the annealing temperature 1,150°C, and the annealing temperature holding time: 15 minutes). It is here noted that (a) and (b) are an austenite steel
15 sample and an austenite-ferrite steel sample, respectively.

Table 3

Mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and oxygen and nitrogen values upon analysis of products formed by way of SR forming and SR forming plus annealing of mechanical alloying (MA) samples of (a) $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (% by mass) and (b) $\text{Fe}_{65.55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_5\text{Mo}_4\text{N}_{0.45}$ (% by mass) (the SR forming temperature: 900°C, the annealing temperature 1,150°C, and the annealing temperature holding time: 15 minutes).

Sample Forming-by-Sintering		D	Hv
		Nm	
a	SR	110	830
	SR plus Annealing	153	760
b	SR	82	850
	SR plus Annealing	90	810

Sample	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	oxygen	nitrogen
	MPa	MPa	%	% by mass	% by mass
a	1,510	2,680	3	0.598	0.902
	1,560	2,790	24	0.604	0.846
b	1,450	2,820	2	0.443	0.453
	1,600	2,940	20	0.448	0.449

a: austenite steel sample

b: austenite-ferrite steel sample

Example 11

Set out in Table 4 are the mean crystal grain

diameter D , Vickers hardness H_v , offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and oxygen and nitrogen values upon analysis of test pieces obtained at a forming-by-sintering temperature of 900°C from mechanical alloying (MA) samples of (a) $\text{Fe}_{69.2}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{0.8}$ (% by mass), (b) $\text{Fe}_{64.1}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_5\text{Co}_{0.8}\text{N}_{0.1}$ (% by mass) and (c) $\text{Fe}_{64.2}\text{Mn}_{30}\text{Al}_5\text{Co}_{0.8}$ (% by mass) by way of SR forming and SR forming plus annealing (at $1,150^\circ\text{C}$ for 15 minutes).

Table 4

Mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and oxygen and nitrogen values upon analysis of test pieces obtained at a forming-by-sintering temperature of 900°C from mechanical alloying (MA) samples of (a) Fe_{69.2}Mn₃₀Co_{0.8} (% by mass), (b) Fe_{64.1}Mn₃₀Cr₅Co_{0.8}N_{0.1} (% by mass) and (c) Fe_{64.2}Mn₃₀Al₅Co_{0.8} (% by mass) by way of SR forming and SR forming plus annealing (at 1,150°C for 15 minutes)

Sample*	Forming-by-Sintering	D		Hv	
		nm			
a	SR	14		690	
b	SR	10		810	
	SR plus Annealing	105		705	
c	SR	13		740	
Sample*	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	oxygen	nitrogen
	MPa	MPa	%	% by mass	% by mass
a	1,530	2,520	4	0.603	-
b	1,640	2,960	3	0.594	0.101
	1,800	2,870	26	0.589	0.103
c	1,600	2,630	5	0.598	-

* 1.3 mm-thick sheet

From Example 9 and Table 2, it has been found that according to the invention, when the high-nitrogen nano-crystal austenite steel (the nitrogen concentration : 0.9% by mass) having a composition equivalent to SUS 304 is

formed by sintering by means of sheath rolling (SR), a hardness about four times (that exceed the hardness of the martensite structure of high-carbon steel) and offset yield strength about six times (that are comparable to
5 that of ultra-high tensile strength steel) as high as those of SUS 304 stainless steel prepared by melting can be obtained, and additional annealing can yield a product that has an even more improved elongation.

From Table 2, it has been found that even when N₂
10 gas is used as the nitrogen gas for MA, a formed-by-sintering product can be prepared, which has tensile properties much the same as those obtained using iron nitride.

From Example 10 and Table 3 (the results of sample
15 (a)), it has turned out that even with the Fe_{63.1}Cr₁₈Mn₁₅Mo₃N_{0.9} (% by mass) material of the high-nitrogen Cr-Mn type, a material that has high strength yet enriched ductility can be prepared by SR forming plus annealing, as is the case with the material of the high-
20 nitrogen Cr-Ni type set out in Table 2.

From Table 3 (the results of sample (b)), it has been found that the austenite-ferrite material (with a ferrite phase of about 40%), because of noticeable inhibition of crystal grain growth in the SR forming
25 process, can have mechanical properties such as hardness and strength ($\sigma_{0.2}$ and σ_B) nearly comparable to those of austenitic materials.

From Example 11 and Table 4, it has been found that even the formed-by-sintering products obtained from the $\text{Fe}_{69.2}\text{Mn}_{30}\text{C}_{0.8}$ (% by mass), $\text{Fe}_{64.1}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_5\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.1}$ (% by mass) and $\text{Fe}_{64.2}\text{Mn}_{30}\text{Al}_5\text{C}_{0.8}$ (% by mass) of the high manganese-carbon type can have a hardness about four times as high as that of high-manganese austenite steel prepared by melting (e.g., SCMnH3 steel comprising 11 to 14% by mass of Mn and 0.9 to 1.2% by mass of C with water quenching applied thereto from 1,000°C), and high strength as well as enhanced ductility.

Example 12

SPS forming, extrusion, forging, high isostatic press sintering (HIP) or hot pressing at 900°C or cold pressing at ordinary temperature was applied to an $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (% by mass) mechanical alloying (MA) powder sample, followed by hot rolling at 900°C, then annealing at 1,150°C for 15 minutes, and finally quenching in water. Set out in Table 5 are the mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and Charpy impact value E of the samples (a) to (g) obtained by forming-by-sintering in this manner.

It is here noted that the forming-by-sintering steps were all performed in a vacuum atmosphere saving the rolling step of sample (b), and that JIS No. 6 test pieces (5 mm in width and 2 mm in thickness) were used for tensile testing while V-notched test pieces (of 5 mm in

width, 5 mm in height and 55 mm in length) was used for Charpy impact testing.

Table 5

5 Mean crystal grain diameter D, Vickers hardness Hv, offset yield strength $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_B , elongation δ and Charpy impact value E of formed bulk samples (a) to (g) obtained by the application of various forming-by-sintering steps to the $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (% by mass) mechanical alloying (MA) powder sample

Sample	Forming-by-Sinter- ing	D nm	HV	$\sigma_{2.0}$ MPa	σ_B MPa	δ %	E MJ/m ²
a	SPS+Rolling+Annealing	105	690	1,650	2,890	32	2.0
b	SPS+Rolling*+Annealing	93	670	1,050	1,360	18	1.0
15 c	EX+Rolling+Annealing	152	620	1,870	3,040	35	2.8
d	FG+Rolling+Annealing	168	610	1,790	2,830	29	2.5
e	HIP+Rolling+Annealing	210	540	1,520	2,050	34	1.4
f	HP+Rolling+Annealing	96	580	1,440	1,980	20	1.7
g	CP+Rolling+Annealing	70	600	1,020	1,200	17	0.8

20 EX: extrusion

FG: forging

HP: hot pressing

CP: cold pressing

* Rolling atmosphere: air

25 SPS: pressure of 49 MPa HIP: pressure of 50 MPa

Extrusion: extrusion ratio of 3

Hot pressing: pressure of 60 MPa

Forging: forging ratio of 2

Cold pressing: pressure of 650 MPa

From a comparison of Example 12 and the results of
5 sample (a) in Table 5 with Example 9 and the results of
the material obtained by "SR plus annealing" in Table 2,
it has been found that an additional application of
rolling to the SPS formed product contributes to some
considerable improvement in mechanical properties, and to
10 higher toughness (a higher impact value) as well; the
effect of rolling is evident.

That effect of rolling is much more noticeable as a
shear-deformation inducing forming process such as
extrusion and forging is applied to samples like samples
15 (c) and (d) in Table 5 prior to rolling.

From Example 12 and Table 5, it has been found that
even with the application of such forming-by-sintering
processes as set out in Table 5, the crystal structure of
the resulting product remains limited to the nano-size
20 level of about 90 to 200 nm, and that with the application
of the forming-by-sintering used with samples (c) and (d)
in particular, tough nano-crystal austenite steel bulk
materials having a high nitrogen concentration and high
hardness and strength can be easily prepared.

25 Example 13

Fig. 13 is illustrative in perspective of a 5 mm-
diameter cylindrical test member having an annular cutout
in the center, used for the following delayed fracture

testing. That testing was carried out while tensile loads were continuously applied to the test member from both ends.

More specifically, the above test member was
5 obtained by applying extrusion to an $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$
(% by mass) mechanical alloying (MA) sample at 900°C , and
then applying annealing of $1,150^\circ\text{C} \times 15$ minutes/water
quenching to the resulting extruded product. This test
member was then found to have an offset yield strength
10 $\sigma_{0.2}$ of 1,690 MPa, a tensile strength σ_B of 2,880 MPa
and an elongation δ of 34%.

In the present testing, tensile loads of 1,600 MPa
were applied to the test member in water (23°C)
continuously over a time period of 100 hours. Yet, there
15 was no delayed fracture at all.

Example 14

The relationships between the concentration
(content) of nitrogen x and the Vickers hardness H_v of a
product obtained by applying SR forming to a high-nitrogen
20 austenite steel ($\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_x$ (% by mass, and $x =$
0.45, 0.7, and 0.9) mechanical alloying (MA) sample are
shown in Table 6, given below.

Table 6

Relationships between the concentration (content) of nitrogen x and the Vickers hardness Hv of a product obtained by applying SR forming to a high-nitrogen austenite steel ($\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_x$ (% by mass, and x = 0.45, 0.7, and 0.9) mechanical alloying (MA) sample (the forming temperature: 900°C)

Concentration of nitrogen (% by mass)	0.45	0.7	0.9
Hv	500	600	750

10

Example 15

The relationships between the content of nitrogen and the Vickers hardness Hv of austenite steel (the effect of solid-solution of nitrogen) are shown in Table 7.

15

Table 7

Relationships between the content of nitrogen and the Vickers hardness Hv of austenite steel - the effect of solid-solution of nitrogen

Sample	Nitrogen (% by mass)	Hv	Crystal Grain Diameter D (nm)
a	0.035	400	35
b	0.9	750	30

a: SR formed sheet obtained by applying MA, strictly MM (mechanical milling) to SUS 304 stainless steel powders for 10 hours, followed by annealing (1,150°C×15 minutes/water cooling).

b: SR formed sheet obtained at 900°C, using 200-hour MA treated $\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (% by mass) powders.

Example 16

5 The relationships between the mean crystal grain diameter D and the Vickers hardness Hv of austenite steel (the effect of MA on the reduction of crystal grains) are shown in Table 8.

10

Table 8

Relationships between the mean crystal grain diameter D and the Vickers hardness Hv of austenite steel - the effect of MA on the reduction of crystal grains

15	<u>Sample D (nm) Hv</u>		
	A	75,000	≤ 200
	B	35	400

A: SUS 304 stainless steel sheet prepared by melting (N: about 0.035% by mass), and

20 B: SR formed sheet obtained by applying MA to SUS 304 stainless steel powders for 10 minutes, and then applying SR forming to the resulting powders at 900°C, followed by annealing (1,150°C×15 minutes/water quenching).

25 From Example 15 (Table 7) and Example 16 (Table 8), it has been found that as the concentration of nitrogen of the mechanically alloyed (MA) austenitic material is brought up to 0.9% by mass, the hardness of that material

is increased to about 8 times as high as that of the SUS 304 sheet prepared by melting, and that not only the effect of solid-solution of nitrogen but also the effect of MA on the reduction of crystal grains contributes
5 greatly to this.

POSSIBLE APPLICATIONS OF THE INVENTION TO THE INDUSTRY

The austenite steel bulk materials obtained herein are now explained with reference to what purposes they are
10 used for.

High-Nitrogen Austenite Steel

High-nitrogen austenite steel materials have common properties as mentioned below. They have super strength and toughness, and show pitting corrosion resistance and
15 non-magnetism as well. In addition, they do not undergo sharp softening from the temperature of near 200 to 300°C upon temperature rises, which is usually experienced with steel materials of the martensite or ferrite type, and they are less susceptible to low-temperature brittleness
20 at a temperature at or lower than room temperature.

Another important feature of noteworthiness is that one exemplary high-nitrogen nano-crystal stainless steel of the invention having a nitrogen concentration of about 0.9% by mass that is equivalent in composition in
25 austenitic stainless steel SUS 304 has a hardness about four times (that exceed the hardness of the martensite structure of high-carbon steel) and an offset yield

strength six times (that are equivalent to that of ultra-high tensile strength steel) as high as those of that 304 stainless steel. In addition, even a material having such extremely high offset yield strength does not induce any
5 delayed fracture unlike steel materials of the martensite or ferrite type.

Thus, the high-nitrogen nano-crystal austenite steel materials of the invention, because of having such features as mentioned above, can suitably find a wide
10 spectrum of applications inclusive of high tensile strength bolts or bulletproof materials, for instance, as materials for mechanical parts and hot-processing super hard tools, given below.

(1) High tensile strength bolts and nuts (mechanical
15 clamping materials)

Usually, martensitic or ferritic steel materials are often used for high tensile strength bolts and nuts. However, such martensitic or ferritic materials, if they have a tensile strength of 70 to 80 kg/mm² or greater, are
20 susceptible to delayed fracture even under a static tensile force that is lower than the yielding point (offset yield strength). For this reason, those materials are not used as yet for high tensile strength bolts and nuts having a tensile strength of 70 to 80 kg/mm² or
25 greater.

However, the high-nitrogen nano-crystal austenite steel of the invention, because of having an extremely high strength and because its structure is made up of an

austenite phase, is unlikely to induce such delayed fracture as described above. In view of such properties of the nano-crystal austenite steel as referred to above, thus, the nano-crystal austenite steel bulk materials of the invention could be used not just as materials for the aforesaid high tensile strength bolts, but they could also be used as components of airplanes and automobiles that must now decrease increasingly in weight; for the inventive materials there might be immeasurable demands.

10 (2) Bulletproof Steel Sheets, and Bulletproof Vests

For instance, the weight of each bulletproof vest now used for military purposes is said to reach 40 to 50 kg when put on in action or the like. In addition, that vest must have much higher performance, as expressed in terms of a tensile strength of 250 kg/mm² and an elongation of 5 to 10%. However, never until now is any material that meets such high performance requirement developed.

(3) Bearings

20 Most of steel materials for bearing materials are only used in a relatively narrow temperature range, because of the instability of the martensite structure that forms the phase matrix of frictional and wearing portions. However, the high-nitrogen austenite steel of the invention could be used in a wider temperature range than ever before, because of no sharp strength or hardness drop in a high-temperature region, for instance, until temperatures of near 600°C are reached.

Especially when the high-nitrogen austenite steel of the invention used for the rotary parts of bearings, the amount of that material used can be much reduced because of its strength properties, so that not only can the material used be greatly saved, but it is also possible to achieve great power savings during bearing operation through a large lowering of centrifugal force of the moving part of the bearing.

(4) Gears

Steel materials used for most of gears must meet contradictory requirements of giving wear resistance to the surface (tooth face) portion of, and strong toughness to the interior of, one single gear, resulting in the need of surface hardening treatment that relies on a sophisticatedly combined technique and skill comprising carburizing to the tooth face portion, etc. and hardening and tempering. When the super hard and tough, high-nitrogen nano-crystal austenite steel prepared as by extrusion according to the invention is used for this purpose, however, such surface hardening treatment can be dispensed with.

Gears composed of the high-nitrogen nano-crystal austenite steel could also be used in a wider temperature range as compared with ordinary gears having tooth face portions made up of a martensite (instable) phase.

(5) Tools for Hot Processing and Extrusion

Hardened and tempered materials often used as high-temperature cutting tools, for instance, molybdenum based

high-speed steel materials, have the nature of softening rapidly at a temperature higher than near 400°C owing to the fact that the matrix is composed of a tempered martensite phase that becomes instable upon temperature rises. However, the high-nitrogen nano-crystal austenite steel of the invention, because its matrix is composed in itself of a stable phase, could be used as more favorable materials for tools dedicated to hot processing.

The high-nitrogen nano-crystal austenite steel of the invention, also because its matrix is relatively thermally stable, could be more effectively used for extrusion tools exposed to vigorous thermal changes during use.

(6) Medical Tools or the Like

In Europe and America, the use of austenitic steel like a chromium-nickel type SUS 304 steel in human-related fields is now being placed under bans, owing to possible problems that nickel ions dissolved during use, if not in large amounts, cause inflammation of the skin of the human body. A high-nitrogen chromium-manganese type austenite stainless steel is among nickel-free austenitic steel materials attracting attentions from such backgrounds.

The non-magnetic, high-nitrogen nano-crystal chromium-manganese type austenite steel of the invention possesses super hardness and toughness with an improved corrosion resistance (pitting corrosion resistance), and has a feature of being unlikely to embrittle by virtue of

the nature of the austenite phase even at low temperatures as well.

In view of such properties of the high-nitrogen chromium-manganese type austenite steel as mentioned above,
5 the non-magnetic, high-nitrogen chromium-manganese type austenite steel of the invention could provide promising materials for surgeon's knives, medical low-temperature tools, sharp-edged tools like general-purpose knives and scissors, tools such as drills and so on.

10

WHAT WE CLAIM IS:

1. A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a
5 solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), wherein a metal oxide or a semimetal oxide exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.
- 10 2. A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), wherein a metal nitride or a semimetal nitride
15 exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.
- 20 3. A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), wherein a metal carbide or a semimetal carbide exists as a crystal grain growth inhibitor between or in
25 said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.
4. A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a

solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), wherein a metal silicide or a semimetal silicide exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in
5 said nano-crystal grains.

5. A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0%
10 (by mass), wherein a metal boride or a semimetal boride exists as a crystal grain growth inhibitor between or in said nano-crystal grains, or between and in said nano-crystal grains.

6. A super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing a solid-solution type nitrogen in an amount of 0.1 to 2.0% (by mass), wherein at least two selected from the group consisting of (1) a metal oxide or a semimetal oxide, (2)
15 a metal nitride or a semimetal nitride, (3) a metal carbide or a semimetal carbide, (4) a metal silicide or a semimetal silicide and (5) a metal boride or a semimetal boride exist as a crystal grain growth inhibitor between and/or in said nano-crystal grains.

25 7. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 6, wherein said austenite steel bulk material comprising an aggregate

of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen contains in a structure thereof less than 50% of ferrite nano-crystal grains.

5 8. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 7, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a
10 solid-solution type nitrogen contains 0.1 to 5.0% (by mass) of nitrogen.

 9. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1, 6 and 7,
15 wherein said austenite steel bulk material comprising austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen or an aggregate thereof contains 0.01 to 1.0% (by mass) of oxygen in a metal oxide or semimetal oxide form.

20 10. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 2, 6, 7 and 8, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by
25 mass) of a solid-solution type nitrogen contains a nitrogen compound in an amount of 1 to 30% (by mass).

 11. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion

resistance according to any one of claims 1 to 10, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen comprises a nitrogen-affinity metal element that has a stronger chemical affinity for nitrogen than iron, such as niobium, tantalum, manganese, and chromium, so as to prevent denitrification during a forming-by-sintering process thereof.

12. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 11, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a steel forming and blending composition comprising 12 to 30% (by mass) of Cr, 0 to 20% (by mass) of Ni, 0 to 30% (by mass) of Mn, 0.1 to 5% (by mass) of N and 0.02 to 1.0% (by mass) of C with the rest being substantially Fe.

13. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 9, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a steel forming and blending composition comprising 12 to 30% (by mass) of Cr, 0 to 20% (by mass) of Ni, 0 to 30% (by mass) of Mn, up to 30% (by mass) of N (of a compound type) and 0.01 to 1.0% (by mass) of C with the rest being substantially Fe.

14. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 11, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a steel forming and blending composition comprising 4 to 40% (by mass) of Mn, 0.1 to 5% (by mass) of N, 0.1 to 2.0% (by mass) of C and 3 to 10% (by mass) of Cr with the rest being substantially Fe.

15. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 11, wherein said bulk material comprising an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen has a steel forming and blending composition comprising 4 to 40% (by mass) of Mn, up to 30% (by mass) of N (of a compound type), 0.1 to 2.0% (by mass) of C and 3 to 10% (by mass) of Cr with the rest being substantially Fe.

16. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 15, wherein said austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen have been obtained by mechanical alloying (MA) using a ball mill or the like.

17. The super hard and tough nano-crystal

austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 16 which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.3 to 1.0% (by mass) of a solid-solution type
5 nitrogen and having a crystal grain diameter of 50 to 1,000 nm.

18. The super hard and tough nano-crystal austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 16, which
10 comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.4 to 0.9% (by mass) of a solid-solution type nitrogen and having a crystal grain diameter of 75 to 500 nm.

19. The super hard and tough nano-crystal
15 austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance according to any one of claims 1 to 16, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.4 to 0.9% (by mass) of a solid-solution type nitrogen and having a crystal grain diameter of 100 to 300
20 nm.

20. A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, which involves steps of:
mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel,
25 manganese, carbon or the like together with a substance that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture, using a ball mill or the like, thereby preparing fine

powders of nano-crystal austenite steel having a high nitrogen concentration, and

applying to said fine powders of said nano-crystal austenite steel forming-by-sintering treatment such as
5 forming-by-sintering using one means selected from the group consisting of (1) rolling, (2) spark plasma sintering, (3) extrusion, (4) hot isostatic press sintering (HIP), (5) cold isostatic pressing (CIP), (6) cold pressing, (7) hot pressing, (8) forging, and (9)
10 swaging or two or more thereof in combination or explosive forming, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a
15 solid-solution type nitrogen.

21. A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, which involves steps of:

mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel,
20 manganese, carbon or the like together with a substance that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture, using a ball mill or the like, thereby preparing fine powders of nano-crystal austenite steel having a high
25 nitrogen concentration, and

applying to said fine powders of said nano-crystal austenite steel forming-by-sintering treatment in air, an oxidation-inhibition atmosphere or a vacuum such as at

least one means selected from the group consisting of (1) rolling, (2) spark plasma sintering, (3) extrusion, (4) hot isostatic press sintering (HIP), (5) hot pressing, (6) forging, and (7) swaging or two or more thereof in

5 combination, or explosive forming, followed by quenching, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid-solution type
10 nitrogen.

22. A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, which involves steps of:

mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel,
15 manganese, carbon or the like together with a substance that becomes a nitrogen source,

applying mechanical alloying (MA) to a mixture, using a ball mill or the like, thereby preparing fine powders of nano-crystal austenite steel having a high
20 nitrogen concentration, and

applying spark plasma sintering to said fine powders of said nano-crystal austenite steel in a vacuum or an oxidization-inhibition atmosphere for forming-by-sintering, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel
25 bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.3 to 1.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen, and having a crystal grain diameter of 50 to

1,000 nm.

23. A process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material, which involves steps of:

5 mixing fine powders of respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like together with a substance that becomes a nitrogen source,

10 applying mechanical alloying (MA) to a mixture, using a ball mill or the like, thereby preparing fine powders of nano-crystal austenite steel having a high nitrogen concentration, and

15 applying spark plasma sintering to said fine powders of said nano-crystal austenite steel in a vacuum or an oxidization-inhibition atmosphere for forming-by-sintering, followed by rolling and quenching, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material with an improved corrosion resistance, which comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.3 to 1.0% (by mass) of a solid-solution type nitrogen, and
20 having a crystal grain diameter of 50 to 1,000 nm.

24. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to claim 20 or 22, wherein said formed product is annealed at a temperature of 800 to 1,250°C for 60 minutes or shorter, and further
25 quenched.

25. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to claim 21 or 23,

wherein said quenched formed product is annealed at a temperature of 800 to 1,250°C for 60 minutes or shorter, and further quenched.

26 The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 25, wherein said substance that becomes a nitrogen source is one or two or more substances selected from the group consisting of N₂ gas, NH₃ gas, iron nitride, chromium nitride, and manganese nitride.

10 27. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 26, wherein an atmosphere in which said mechanical alloying is applied is any one gas selected from the group consisting of (1) an inert gas such as argon gas, (2) N₂ gas, and (3) NH₃ gas or a mixed gas of two or more gases selected from (1) to (3).

28. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 27, wherein an atmosphere in which said mechanical alloying is applied is an atmosphere of a gas with some reducing substance such as H₂ gas added thereto.

29. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 26, wherein an atmosphere in which said mechanical alloying is applied is a vacuum, an atmosphere with some reducing substance such as H₂ gas added to a vacuum or a reducing atmosphere.

30. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 29, wherein said respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like are mixed with 1 to 10% by volume of a metal nitride such as AlN, NbN, and Cr₂N or 0.5 to 10% (by mass) of a nitrogen affinity metal that has a stronger chemical affinity for nitrogen than iron, such as niobium, tantalum, manganese, chromium, tungsten, and molybdenum or cobalt together with said substance that becomes a nitrogen source, and said additive nitride is dispersed or said metal element or a nitride, carbide or the like thereof is precipitated and dispersed in a mechanical alloying (MA) process and a process of forming-by-sintering of mechanically alloyed (MA) powders, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material having an improved corrosion resistance.

31. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 30, wherein said respective austenite steel forming components such as iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like are mixed with 1 to 10% by volume of a particle dispersant comprising a metal nitride such as AlN, NbN, TaN, Si₃N₄, and TiN together with said substance that becomes a nitrogen source, and crystal grains are more finely divided on a nano-size level in a mechanical alloying (MA) process and crystal grains are prevented from becoming coarse in a forming-by-sintering

process of mechanically alloyed (MA) powders, thereby obtaining a super hard and tough austenite steel bulk material having an improved corrosion resistance.

32. The process for preparing a nano-crystal
5 austenite steel bulk material according to any one of
claims 20 to 29 and 31, wherein respective fine powders of
austenite steel-forming components for a high manganese-
carbon steel type composed mainly of iron, manganese and
carbon are mixed with fine powders of a metal nitride such
10 as iron nitride that becomes a nitrogen source, mechanical
alloying (MA) is applied to a mixture in an inert gas such
as argon gas, a vacuum, a vacuum with some reducing
substance such as H₂ gas added thereto or a reducing
atmosphere, thereby preparing powers of nano-crystal
15 austenite steel comprising 4 to 40% (by mass) of Mn, 0.1
to 5.0% (by mass) of N, 0.1 to 2.0% (by mass) of C and 3.0
to 10.0% (by mass) of Cr with the rest being substantially
Fe, and forming-by-sintering treatment like hot forming-
by-sintering such as sheath rolling, spark plasma
20 sintering, and extrusion or explosive forming is applied
to said powders of said austenite steel, thereby obtaining
a super hard and tough austenite steel bulk material
having an improved corrosion resistance.

33. The process for preparing a nano-crystal
25 austenite steel bulk material according to any one of
claims 20 to 32, wherein said austenite steel-forming and
blending composition comprises 12 to 30% (by mass) of Cr,
0 to 20% (by mass) of Ni, 0 to 30% (by mass) of Mn, 0.1 to

5.0% (by mass) of N and 0.02 to 1.0% (by mass) of C with the rest being substantially Fe, and said forming-by-sintering is carried out at a temperature of 600 to 1,250°C.

5 34. The process for preparing a nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 20 to 31, wherein an amount of oxygen entrapped from a mechanical alloying vessel, hard steel balls or the like into said high-nitrogen nano-crystal austenite steel
10 powders during mechanical alloying (MA) is adjusted to 0.01 to 1.0% (by mass), and a metal oxide or a semimetal oxide that is a compound of said oxygen is used to more finely divide crystal grains on a nano-size level in a mechanical alloying (MA) process, and prevent crystal
15 grains from becoming coarse in a forming-by-sintering process of mechanically alloyed (MA) powders.

 35. A high-strength bolt, nut or other mechanical clamping material, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of
20 claims 1 to 19.

 36. A bulletproof steel sheet, a bulletproof vest or other bulletproof material, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

25 37. A die, drill, spring, gear, bearing or other mechanical tool or part, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one

of claims 1 to 19.

38. An artificial bone, joint, dental root or other medical or dental artificial material, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

39. An injection needle, surgical knife, catheter or other medical mechanical tool, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

40. A die used in many press operations (including blanking, drawing, forging, and forming), which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

41. A hydrogen storage tank, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

42. A kitchen knife, razor, scissors or other sharp-edged tool, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

43. A turbine fin, turbine blade or other turbine member, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

44. A defensive weapon, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

45. A skating, sledging or other sporting member, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk.

material according to any one of claims 1 to 19.

46. A pipe, tank, valve or other chemical plant material, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

5 47. An atomic power generator material, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

48. A rocket, jet or other flying object, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material
10 according to any one of claims 1 to 19.

49. A lightweight housing material for personal computers, attaché cases or the like, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

15 50. A member for moving equipments such as automobiles, ships and linear motorcars, which is formed of the nano-crystal austenite steel bulk material according to any one of claims 1 to 19.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

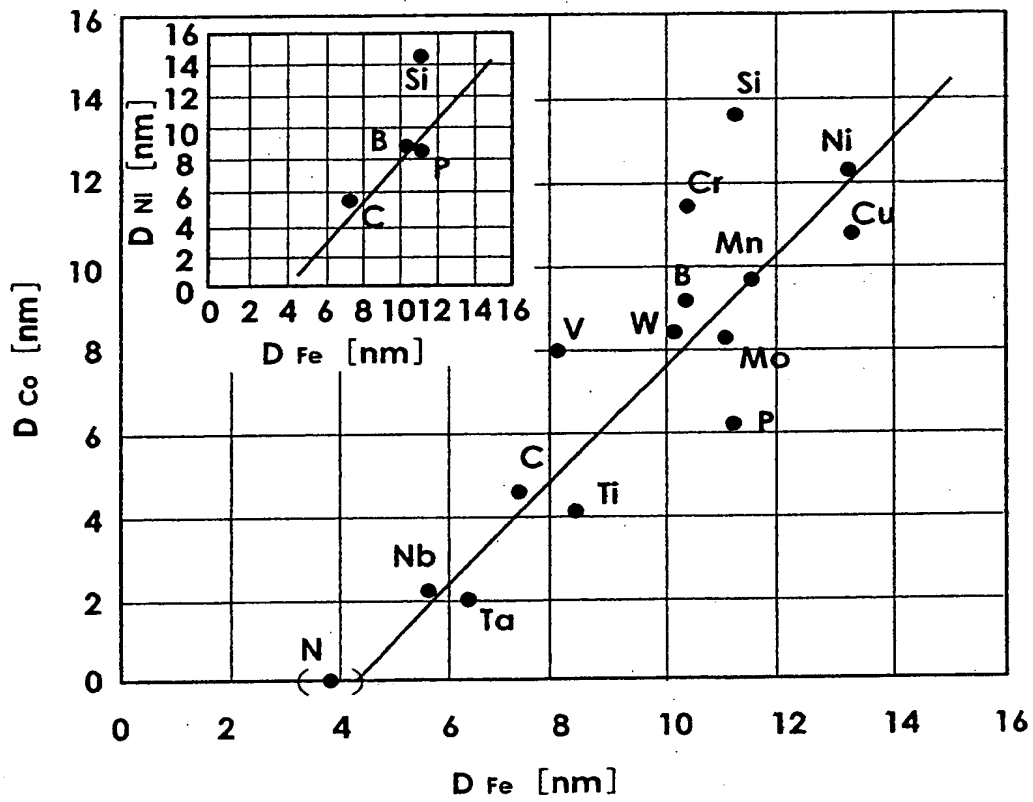
The invention provides a super hard and tough, nano-crystal austenite steel bulk material having an improved corrosion resistance, and its preparation process.

5 The austenite steel bulk material comprises an aggregate of austenite nano-crystal grains containing 0.1 to 2.0% (by mass) of a solid solution type nitrogen, wherein an oxide, nitride, carbide or the like of a metal or semimetal exists as a crystal grain growth inhibitor
10 between and/or in said nano-crystal grains.

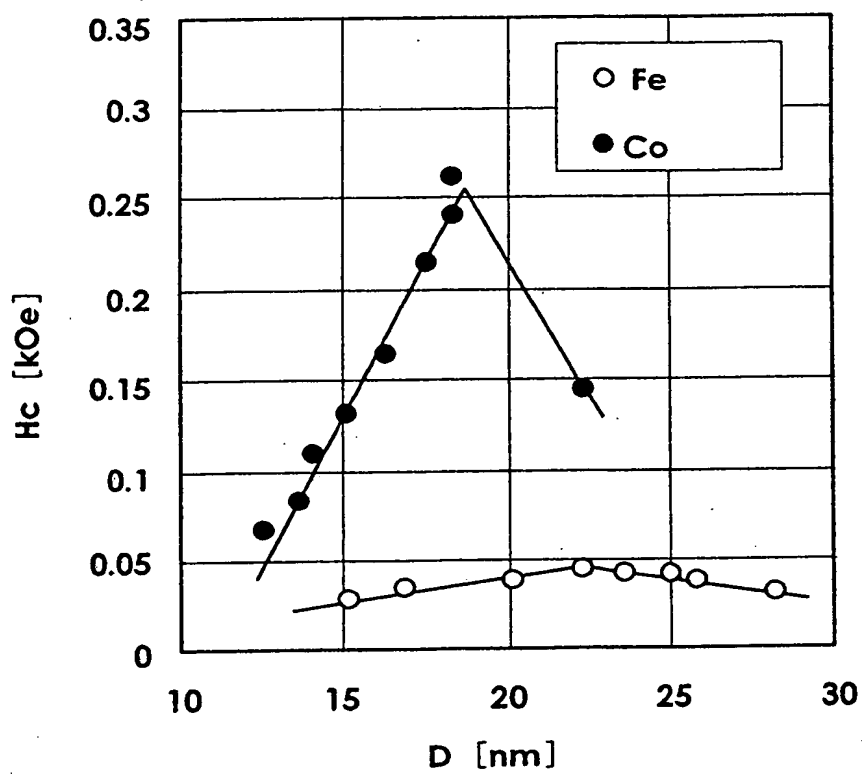
For preparation, fine powders of austenite steel-forming components, i.e., iron and chromium, nickel, manganese, carbon or the like are mixed with a substance that becomes a nitrogen source. Mechanical alloying (MA)
15 is applied to the mixture, thereby preparing nano-crystal austenite steel powders having a high nitrogen concentration. Finally, the austenite steel powders are consolidated by sintering by means of spark plasma sintering, rolling or the like.

20

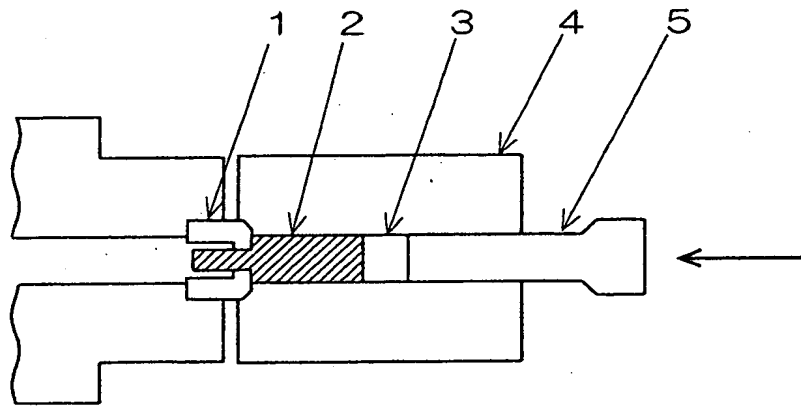
F i g . 1



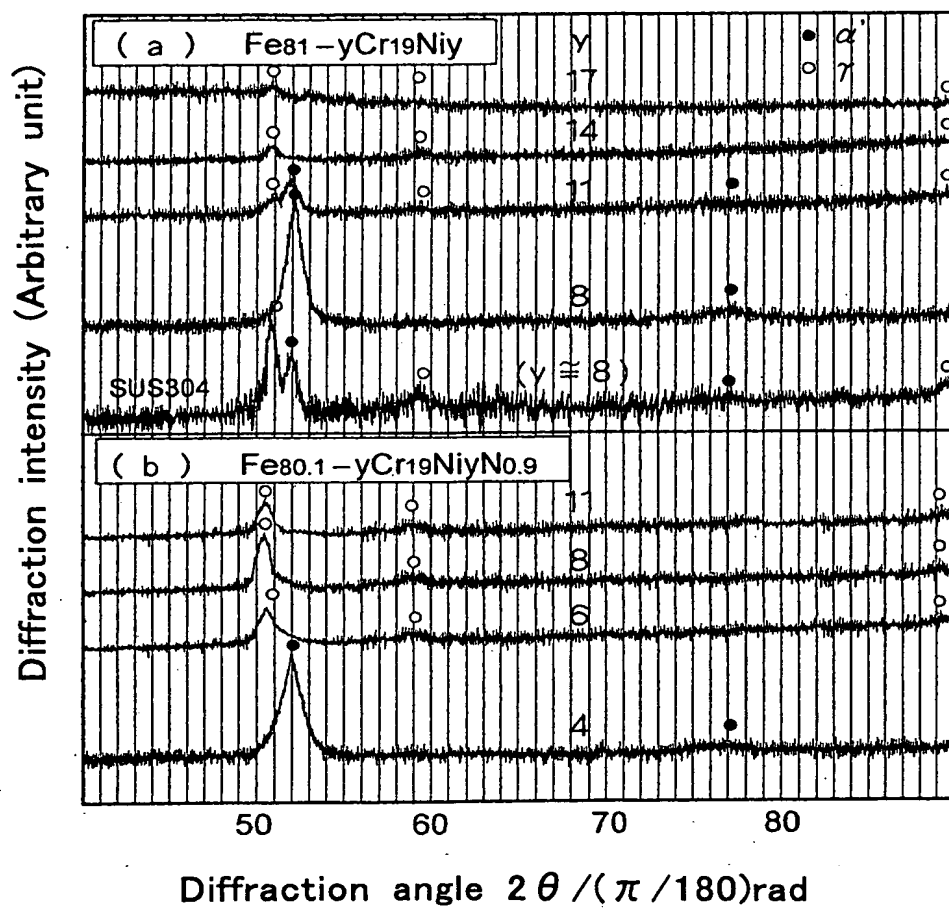
F i g . 2



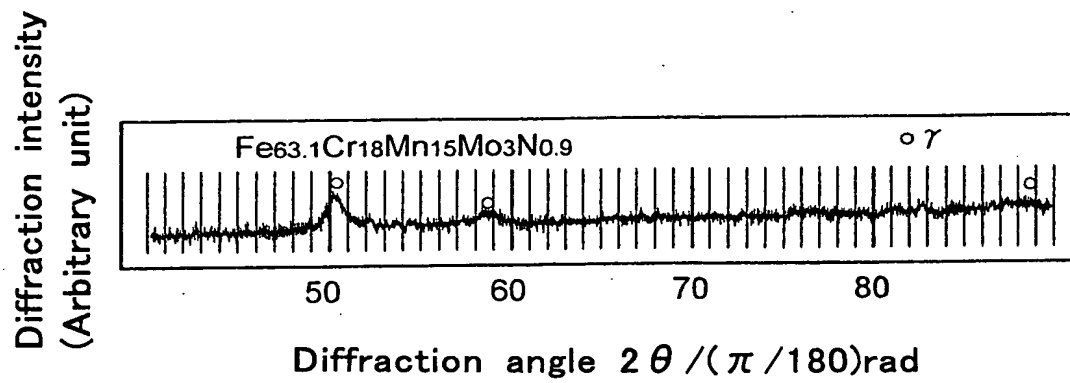
F i g . 3



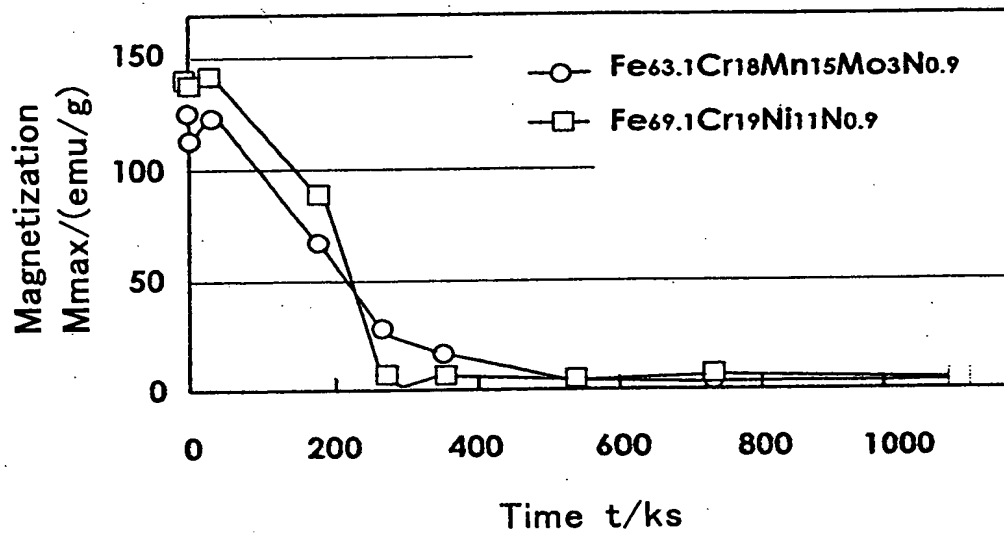
F i g . 4



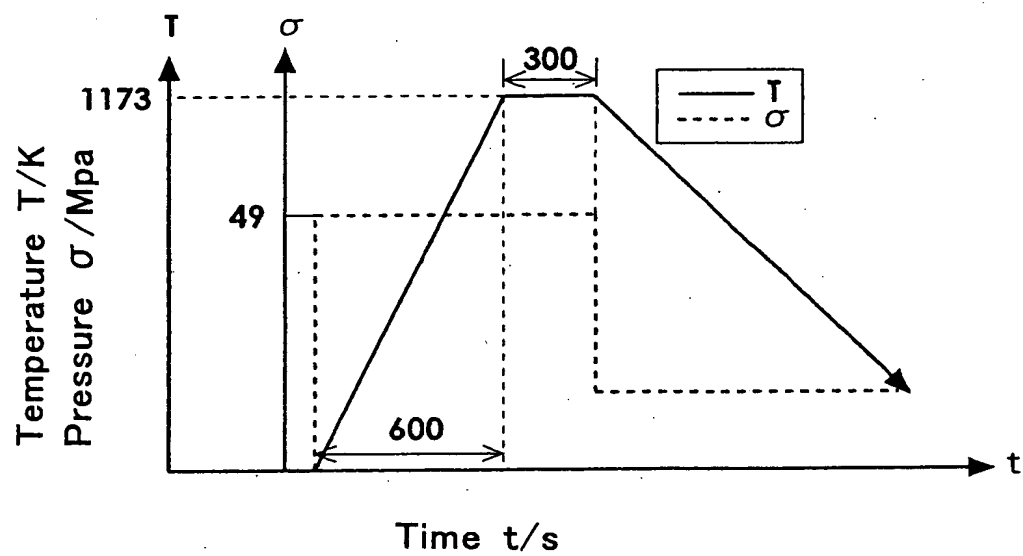
F i g . 5



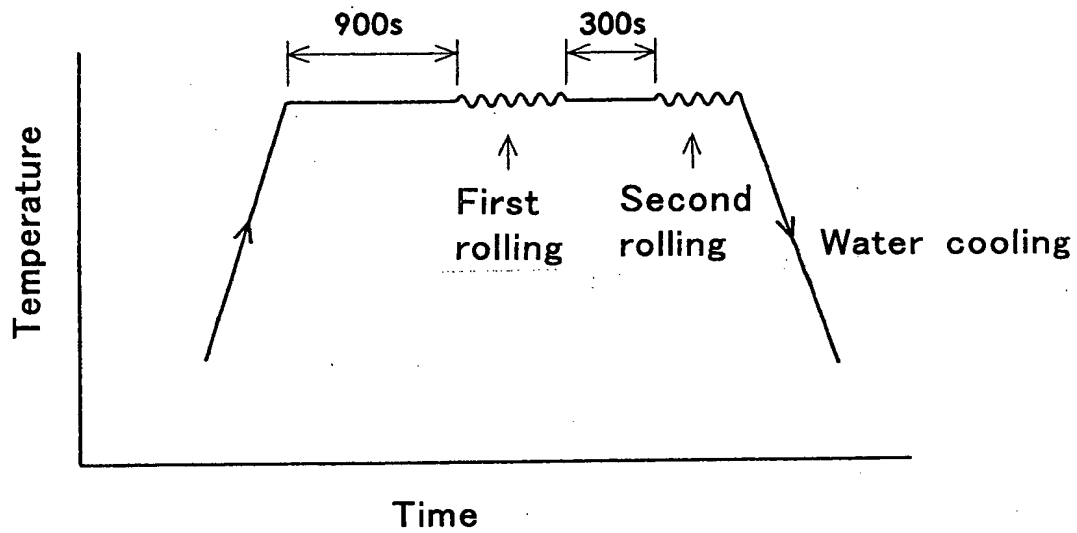
F i g . 6



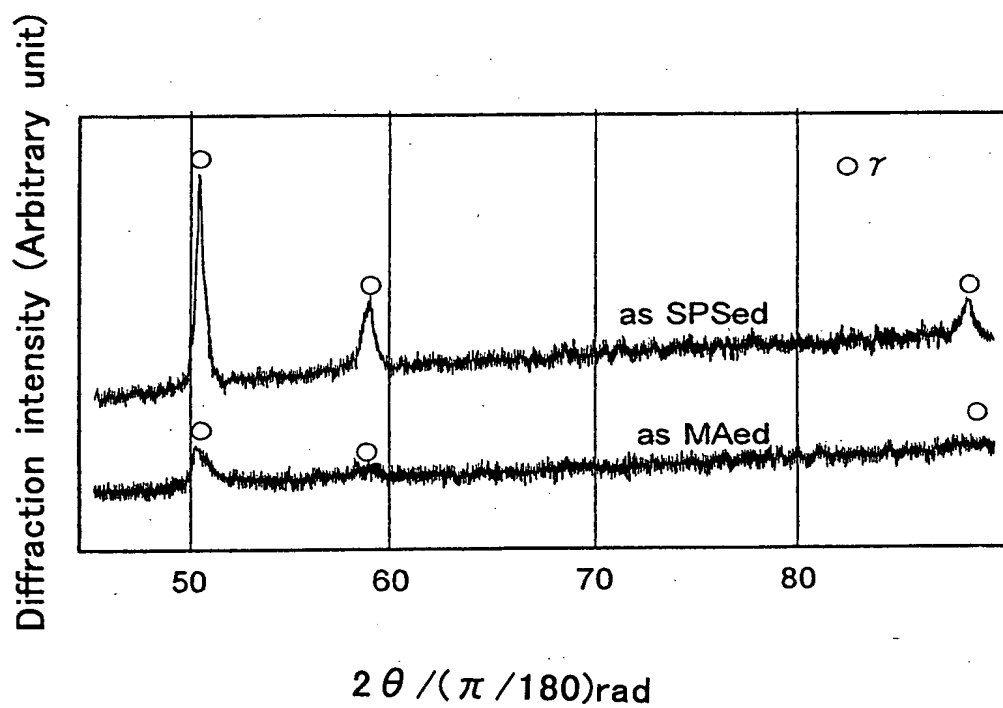
F i g . 7



F i g . 8

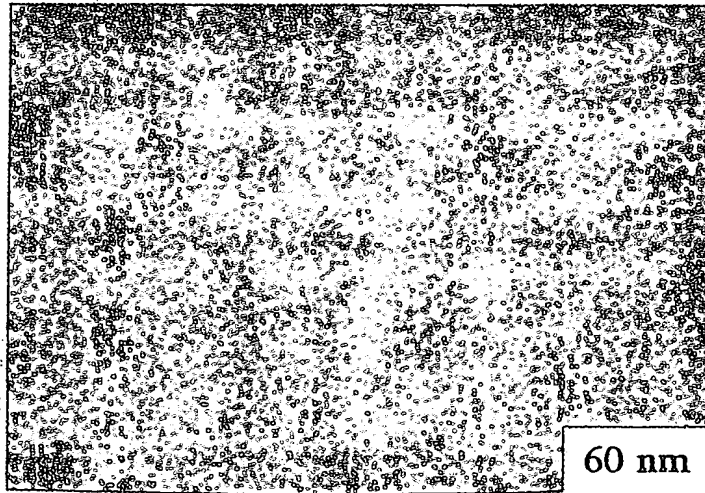


F i g . 9



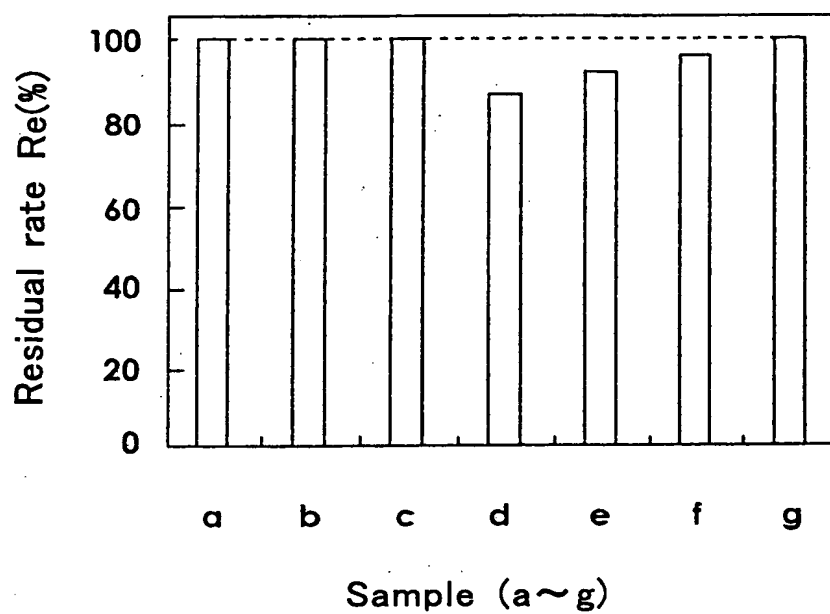
10/529418

Fig. 10

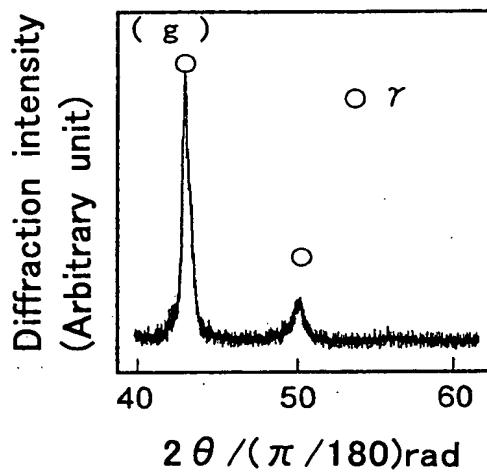
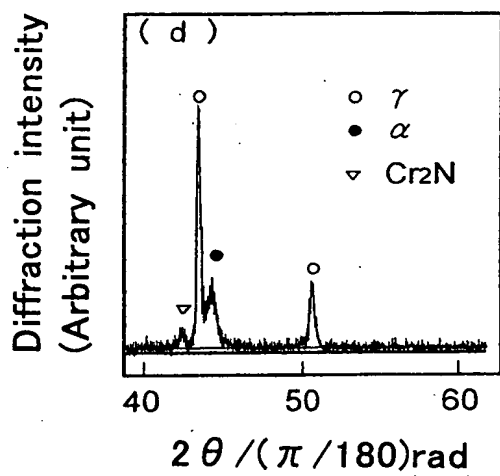


9 / 1 2

F i g . 1 1

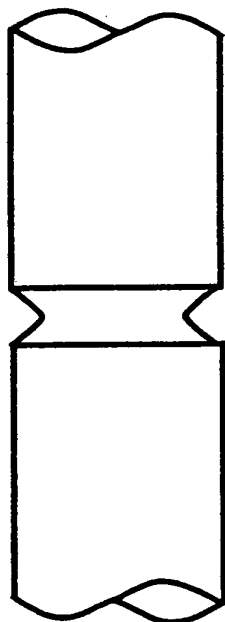


F i g . 1 2



F i g . 1 3

Tensile load



Tensile load

1 2 / 1 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.